ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

FÜNFUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 62 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1933

Z. anal. Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Berl, E. und **Türck, H.**, Über eine neue Bestimmungsmethode von Essigsäureanhydrid (mit 2 Abbildungen) 143

Eegriwe, E., Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen II 323

Erdös, J. und **Groák, Béla**, Zur Methodik der Chlorveraschung (mit 1 Abbildung) 327

Fischer, Jos. und **Peisker, H.**, Über die quantitative Bestimmung des Fluors. 1. Die Fällung des Fluor-Ions als Bleichlorofluorid. . . 225

Frers, J. N., Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium (mit 5 Abbildungen). . . 1

Frers, J. N., Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium (mit 4 Abbildungen) . . 113

Gleu, K., Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat 305

Gleu, K., Die maßanalytische Chloratbestimmung durch induzierte Reduktion bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator 385

Grubitsch, H. und **Skalla, N.**, Geräte zum Arbeiten mit wasserempfindlichen Substanzen (mit 2 Abbildungen) 163

Hahn, Fr. L., Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden 337

Hecht, Fr., **Reich-Rohrwig, W.** und **Brantner, H.**, Die quantitative Bestimmung des Bleis mit Pikrolonsäure (mit 2 Abbildungen) . 152

Hiltner, W., Über das Verhalten von Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichs- und Indikatorelektrode 37

Hørgård, G., Phosphorbestimmung in titanhaltigem Material 329

Holzer, H., Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims und Salicylaldoxims (mit 1 Abbildung) 392

Korenman, I. M., Über die Steigerung der Empfindlichkeit mikrochemischer Reaktion auf $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ und die induzierte Reaktion auf $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$. 44

Kühnel Hagen, S., Über jodometrische Mikrobestimmung von JO_3' und Cr_2O_7'' in kleinen Konzentrationen. Verwendung von Silberkatalyse 414

Rây, P. und **Bose, M. K.**, Chinaldinsäure als analytisches Reagens. Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 400

Reich-Rohrwig, W., Über die mikrochemische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten (mit 2 Abbildungen) 315

Spacu, G. und **Spacu, P.**, Bemerkung zu der Arbeit von C. Mahr, Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung 336

Seite

Staněk, Vl. und **Nemes, T.,** Über die mikrochemische Titration von Jodiden, eventuell neben anderen Halogenen 240

Staněk, Vl. und **Nemes, T.,** Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse, zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen (mit 1 Abbildung) 244

Täufel, K. und **Thaler, H.,** Über eine Farbreaktion auf Glycerin (mit 1 Abbildung) 235

Wagner, H., Glycerinkomplexe in der Maßanalyse 311

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von **H. Brückner. W. Forst. Fr. L. Hahn.**

Potentiometrie (Friedrich Müller. C. Morton. E. C. Gilbert und Cobb. H. M. Partridge. M. R. Thompson. H. Th. St. Britton und R. A. Robinson. W. S. Hughes. H. Th. St. Britton und Beatrice M. Wilson. W. B. Pleass. A. und J. Roche. E. B. R. Prideaux. F. T. Winfield. K. Drewski. Fr. L. Hahn. A. Petit. Erich Müller. F. Ishikawa und T. Murooka. Sho-Chow Woo und Don M. Yost. Sho-Chow Woo. M. Delépine. O. Stelling. Erich Müller und R. Bennewitz. W. Pugh. B. Stehlik. N. Allen und N. H. Furman. I. Tananaeff. L. Tronstad) 48

Physikalische Meßmethoden (L. J. Weber und J. Traube. F. Allison) [mit 4 Abbildungen] 57

Schmelzpunktsbestimmungen (W. C. Stadie und F. W. Sunderman. W. Friedel. P. Muller. M. Matsui und H. Kato) . 59

Dampfdruckbestimmungen (M. von Meyeren) [mit 1 Abbildung] 61

Apparatur zur Bestimmung von festen, flüchtigen Substanzen (L. Hart) 62

Destillation (W. J. Podbielniak. M. Pérard. A. G. Peterkin jr. und S. W. Ferris. L. M. Ellis) 63

Ebullioskopie (W. Swietoslawski. M. Centnerszwer und M. Laźniewski. St. Bakowski. J. O. Halford) 64

Diffusion (P. van Campen) 65

Refraktometrie (A. Mayrhofer) 66

Wärmeleitvermögen der gesättigten normalen primären Alkohole bis zu neun Kohlenstoffatomen (M. Daniloff) 68

Gewichtseichung (Th. W. Richards. F. C. Eaton. F. Kohlrausch. Ph. F. Weatherill) 165

Analysendämpfungswaage (Sartorius-Werke) 166

Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität) und ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe (Arno Müller) 166

Verdünnte Perchlorsäure als Oxydationsmittel (A. Travers und Silice) 167

Anwendung der Katalyse zum Nachweis einiger Ionen (G. Denigès. Fr. L. Hahn) 168

Gebrauch von ultraviolettem Licht für den Nachweis von Spuren von Sulfiten (J. Grant und J. H. W. Booth) 170

Seite

Reagenspapier für Schwefelkohlenstoff (W. I. Kusnetzow) . . . 170

Kolloidale Zirkonsäure als Enteiweißungsmittel (J. Erdös und J. Sürü) 171

Peroxyde (R. Poggi. A. Fujita und T. Kodama). 172

Bestimmung des Nickels in Nickelstählen auf elektrographischem Weg (A. Glazunov und J. Krivohlavy) 174

Analyse kleiner Mengen flüchtigen Materials durch Bestimmung des Dampfdrucks und des Molekulargewichts während der Destillation (B. G. Šimek und R. Kassler) [mit 1 Abbildung]. . . 175

Notiz zur praktischen Mischungs- und Verdünnungsberechnung (H. Menzel) [mit 1 Abbildung]. 176

Graphische Methode zur Umrechnung von Atomprozenten in Gewichtsprozente und umgekehrt (A. Ölander) [mit 1 Abbildung] 260

Dichtemessung (R. Wasmuht. B. G. Šimek und R. Kassler. M. A. Rakusin. F. G. Hoffmann. W. Mass) [mit 3 Abbildungen] 261

Kryoskopie (M. Th. François. A. Boutaric und Madeleine Roy. H. C. S. Snethlage. G. Scatchard, P. T. Jones und S. S. Prentiss) 266

Calorimetrie (J. A. Clopatt. H Junkers) 267

Apparate (E. Rupp. T. B. Vinycomb und A. I. Vogel. Firma W. Morse, Röhm und Haas. E. de Bartholomaeis. G. M. Karns. H. W. Bailey. K. Wagenmann und H. Triebel. H. Barsch. E. B. Kester. L. Farcy. C. Weygand und W. Grüntzig. H. Schrader und H. Stahl. O. Weigel und F. Kaysser. H. Adkins. N. Schapiro). 267

Temperaturregelung und Trocknung (L. G. Wesson. G. F. Smith, O. W. Rees und V. R. Hardy. Ed. Seyffert) 273

Neuerungen an Vakuum-Trockenschränken (Holland-Merten) 274

Gasanalyse (F. Dyrenfurth. A. B. P. Page. H. Copaux. A. H. Snell und A. N. Shaw. F. A. Patty, H. H. Schrenk und W. P. Yant. R. C. Stratton, J. B. Ficklen und E. W. Krans) [mit 4 Abbildungen] 274

Filtration (S. Gericke. K. O. Mumford. A. Seuthe. H. Tramm. Gerhard Müller) [mit 1 Abbildung] 338

Extraktion (F. Wrede. A. J. Quick. A. Gagarin. J. F. Fudge. F. L. Hibbard. A. E. Cameron. H. G. Tanner. O. Hagen. H. Wasserfuhr. R. T. Leslie. E. Jalade) [mit 1 Abbildung] 339

Viscosimetrie (K. Fischer. C. H. Weiss und P. Woog. E. Masters und A. E. Goddard. O. Scarpa. S. W. Ferris. F. Höppler. Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktiengesellschaft. Hans Wolff. L. Steiner. St. M. Rogers und L. R. Adkins. H. Mallison und H. Vollmann. A. Ter-Pogossjan. E. Schlenker. P. Woog und J. Givaudon. A. C. Galletti. F. L. de Beaukelaer, J. R. Powell und E. F. Bahlmann) 342

Optische Methoden (R. J. Davies. G. Lewin, W. W. Loebe und C. Samson. E. Beutel und A. Kutzelnigg. G. v. Hevesy. J. Eisenbrand. B. Lange. M. Auerbach) 348

Nephelometrie (E. Herzfeld. H. Kleinmann) 349

Molekulargewichtsbestimmung (A. C. Bratton jr. und H. L. Lochte) [mit 1 Abbildung] 418

Apparate (A. L. Henne. E. W. Lowe und W. S. Guthmann. A. Hanak. E. F. Degering. B. Moore. St. Reiner. S. Halberstadt. R. Winderlich. C. O. Appleman. D. A.

Seite

Pack. P. H. Prausnitz. Firma E. Leitz. F. Friedrichs. R. W. Westerman. L. Wolf und Sigrid v. Reichel. G. Balz. E. Löwenstein. L. Piatti. E. Berl und A. Schmidt. O. Enslin. E. Goebel. Malmberg. H. Kornfeld. I. C. Hall. H. L. Cupples. J. A. Scherrer. Firma W. Feddeler. Firma E. Strücker. G. R. Robertson. J. H. Eiseman, E. R. Weaver und F. A. Smith. R. N. Evans. W. E. Eskew und F. C. Vilbrandt. M. Shepherd und P. G. Ledig. J. Arnst. F. H. Conrad. R. Sadler. A. F. Scott und E. F. Reid. P. Harteck. S. P. Miller und P. V. Mc Kinney. C. J. Swayze. K. K. Kelley. M. Q. Doja. C. G. Malmberg und W. W. Nichols. K. Hickman und D. Hyndman. M. H. Hubacher. C. Agte. H. Moritz. G. W. Scott Blair und R. K. Schofield. F. W. Horst. G. O. Harnapp. D. H. Cook. F. H. Fish. H. Whitaker. M. Hyman. O. Orth. G. Edgar) [mit 14 Abbildungen] 419

Destillation (M. Kleiber. F. Friedrichs. I. Rabcewicz-Zubkowski. C. A. Doran. W. L. Beuschlein. A. Hanak. L. Rosenthaler. E. J. Poth. E. H. Huntress und E. B. Hershberg. W. Franke. W. J. Podbielniak. W. A. Peters jun. und Th. Baker. E. S. West. S. Kober) [mit 2 Abbildungen] 441

Bestimmung des Gehaltes von Metallpulvern an reinem Metall (P. Galimberti) 442

Bestimmung von kleinen Mengen an Verunreinigungen in Lösungsmitteln (W. Świetoslawski. W. Świetoslawski und J. Szmigielska) 442

Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Extraktion von Ölen und Fetten (W. B. Byers) 443

Schnellverfahren zur Herstellung von aldehydfreiem Äthylalkohol (A. W. Stout und H. A. Schuette) 443

Verhalten von Phosphatpuffergemischen mit verschiedenen Kationen (S. M. Neuschlosz und R. P. Ibáñez) 444

Messung der Diffusionskonstante (Y. Nisizawa) 445

Ersparung von Rechnung in der Maßanalyse (P. Fuchs) 445

Meniskuskorrekturwerte für Wasser (A. More) 445

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von **H. Brückner. D. Brzeziner. W. Fischbach. W. M. Hartmann. L. da Rocha-Schmidt.**

Untersuchung von Zinklegierungen (American Society for Testing Materials) 68

Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen (F. Jungblut. A. Kling und A. Lassieur. P. Oberhoffer und A. Knipping. Y. Yamauchi. A. Guédras. S. G. Clarke. C. Holthaus. G. Zenker. O. Bauer und E. Deiß. A. Ledebur. D. N. Monastyrski und A. L. Ostaschewskaja) [mit 4 Abbildungen] . 71

Erdalkalimetalle (L. Zombory. Lemarchands und Sirot. W. Herz. Ed. Chauvenet und P. Avrard. L. Szebellédy. W. Noll. K. Ruthardt. W. Gerlach und E. Schweitzer. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell. O. Macchia. V. M. Goldschmidt. C. H. Fiske und E. T. Adams. E. von Migray. A. C. Shead und B. J. Heinrich. A. C. Shead und Carson. A. C. Shead. G. J. Cox und Mary L. Dodds. Fr. L. Hahn. H. Peil. J. T. Dobbins und W. M. Mebane.

Seite

N. Evers. R. Heilingötter. L. Szebellédy. R. C. Wiley. D. Katakousinos. E. F. Smith und R. H. Bradbury. L. Schreiber. I. Stone. H. Leitmeyer und F. Feigl. J. V. Dubský und A. Okáč. W. A. Hough und J. B. Ficklen. J. Clarens und J. Lacroix. H. Fredholm. H. Eckstein. J. C. Redmond und H. A. Bright. J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell. G. A. Pantschenko. G. Kalikinski. P. Agostini und R. Abbiate. P. E. Williams und H. T. Briscoe. A. W. Filossofow) [mit 1 Abbildung] 177

Qualitative Analyse von Kationen (A. Ssergejew. A. Scheinkmann. E. Defrance. E. H. Swift und R. C. Barton. J. Kunz. Raluca Ripan. D. Katakousinos. A. S. Komarowsky und W. J. Goremykin) 280

Analytische Schnellbestimmungen (Gen. Chem. & Pharm. Co. Ltd. Sudbury) 285

Anionen (S. I. Djatschkowski und T. I. Issajenko. Alice D. Duschak und M. C. Sneed. J. Bougault und E. Cattelain. O. Binder. L. W. Winkler) 285

Vergleichende Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Antimonelektrode zur Bestimmung des Säuregrades (Th. Gysinck) . . 287

Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Zink (A. Oliverio. L. Schreiber. J. J. Lurje. G. E. Youngburg und J. E. Farber. L. P. Mayrand. P. Ed. Winkler) 287

Edelmetalle (A. Hackl. W. Truthe. C. Schiffner. W. J. Sharwood. R. Gilchrist) 351

Bestimmung von Kobalt im Magnetstahl und im Schnelldrehstahl (J. I. Hoffman) 354

Direkte Titration von Magnesiumsulfat und Mangansulfat, sowie anderer löslicher Sulfate und Alaune (A. W. Wellings) 445

Einfluß von Fluoriden auf die Reduktion von Permanganat durch Salze des dreiwertigen Antimons (W. Pugh) 445

Reaktion zwischen Bleiacetatlösung und Jod-Ionen (Z. Karaoglanov und B. Sagortschev) 446

Trennung der Metalle der Ammonsulfidgruppe (E. H. Swift, R. C. Barton und H. S. Backus. E. H. Swift und R. C. Barton) 446

Ferrocyanidkomplexe (C. T. Gaspar y Arnal) 448

Qualitativer Analysengang bei der Prüfung auf Anionen (R. Montequi. F. J. Welcher und H. T. Briscoe) 451

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von **H. Stettiner.**

Citronensäure (E. Cattelain. T. Thunberg. T. Broman. B. Romani. C. di Pietro und E. Solarino) 86

Verschiedene organische Säuren (L. Ekkert. C. H. Werkman. O. L. Osburn und C. H. Werkman. J. B. Mc Nair. D. N. Craig. B. L. Clarke und L. A. Wooten. W. O. Lukaschewitsch. P. Pfeiffer und R. Hansen) 87

Stickstoffverbindungen (E. Montignie. J. G. Wildenstein. P. D. Bartlett. J. A. Sanchez. H. Freytag und W. Neudert) 354

Ungesättigte Verbindungen (W. Ssorokin, A. Belikowa und O. Bogdanowa. Wl. Ipatiew und N. Wittorf. H. S. Booth und Madeline B. Campbell. R. R. Sayers. W. P. Yant

Seite

und G. W. Jones. W. Krestinski und Maria Kelbowskaja. E. V. Zappi und R. A. Labriola. N. Iwanow. E. V. Zappi) 356

Sterine (E. Montignie. M. C. Hart und H. Emerson) . . . 357

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von **H. Brückner. C. von der Heide. R. Strohecker.**

Essig (P. Berg. A. Beythien) 90

Analytische Charakterisierung des Safrans (A. Bonis) 91

Colorimetrische Bestimmung kleiner Bleimengen in Lebensmitteln (A. Macheboeuf. H. Cheftel und J. Blass) 92

Prüfungen mit Hilfe des ultravioletten Lichtes (A. Juillet. A. Bassouls und J. Courp. A. Juillet und J. Courp. M. Guyot) 92

Vitamine (W. Brandrup. A. F. Mc Carley) 93

Allgemeine Methoden (L. und I. Paloheimo. L. Paloheimo und J. Antila. G. Pfeiffer) 94

Untersuchung von Honig (H. W. de Boer und E. D. Wertheim. W. Zimmermann. H. W. de Boer und L. C. E. Kniphorst. H. D. Chataway. R. E. Lothrop) 95

Analytische Feststellung des Sauberkeitsgrades von Flaschen und anderen Behältnissen (E. Vollhase) 98

Nachweis von gewaschenen, abgeschabten und geölten Eiern (P. Fr. Sharp) 100

Nachweis von Gelatine in Milcherzeugnissen (M. B. Jacobs und L. Jaffe) 100

Schnellmethode zur Bestimmung von Feuchtigkeit in Mehl und anderem fein verteilten Material (E. A. Fisher und J. Thomlinson) 101

Wein (J. Dubaquié. P. Berg und S. Schmechel. F. Seiler. P. Kulisch. P. Kohlmann und M. Höppner. Th. von Fellenberg und Stan. Krauze. J. L. Chelle. L. Benvegnin und E. Capt. Th. von Fellenberg. L. Sémichon und M. Flanzy. H. Astruc und A. Castel. Ph. Malvezin. J. Ventre. G. Filaudeau. H. Fabre. L. Ferré. Fonzes-Diacon und P. Jaulmes. E. Garino-Canina. Stan. Krauze. F. Schaffer und E. Philippe. L. Lipkin. Chr. Schätzlein. J. Richarz. H. Haase-Aschoff. W. Seifert und J. Kloß. C. von der Heide und H. Mändlen. W. Petri. R. Linn. E. Goitein. B. Bleyer, W. Diemair und G. Lix. W. Diemair. C. von der Heide. P. Carles. A. Bimm. G. Graff. J. Cardoso Botelho. W. Seifert und M. Ulbrich. W. Seifert. A. Bouffard. N. Passerini. W. J. Baragiola und P. Huber. J. Laborde. H. Weil. L. Casale. Fr. Schmitthenner. E. Vogt. Mallmann. Grandchamp. Möslinger. C. Luckow. A. Hanak) . . . 206

Untersuchung von Fetten (David. R. Jungkunz. J. Davidsohn. Vizern und Guillot. R. Klatt. M. Lombard) [mit 1 Abbildung] 217

Verderben der Fette, in Sonderheit das „Ketonigwerden" der Fette (H. Schmalfuß, H. Barthmeyer und A. Gehrke. H. Schmalfuß, H. Werner und A. Gehrke. K. Täufel und H. Thaler) 290

Bestimmung von Natriumnitrit bei der Prüfung von Pökel- und Konservesalzen (K. Weber) 291

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von **H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius. W. Forst. F. Neumüller.**

Kohlenwasserstoffe (M. M. Hicks-Bruun und J. H. Bruun. A. B. Manning und F. M. E. Shepherd. F. Laupichler) . . . 101

Technische Untersuchungen (N. W. Matthews. E. W. Cheesbrough. A. Goldberger. W. P. Cohoe und E. R. Cohoe. Ch. Jungblut) 102

Naphthalinbestimmung in Tetralin (H. Brückner. G. Weißenberger) 104

Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut (Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen) 105

Untersuchung von Wasser, Kesselwasser und Abwasser (A. Sulfrian. M. Kapp. Margaret D. Foster. E. V. Mills) 105

Phosphorverbindungen in den Sonnenblumenkernen (A. Goldowski und A. Boschenko. H. P. Averill und C. G. King) 219

Gegenwärtiger Stand der naturwissenschaftlichen Bilderuntersuchungen (A. Eibner. H. Hetterich) 221

Anstrichfarben und Lacke (A. E. Schuh und E. W. Kern. Emil J. Fischer. P. Slansky. J. Scheiber. P. W. Danckwortt. H. A. Gardner und B. Scheifele) 222

Elektrolytische Bäder (L. C. Pan. D. Harris) 291

Lösungsmittel (H. Weber und W. Koch. J. Wührer. W. A. Cook und J. B. Ficklen. F. Schultz. H. F. Smith. I. Trifonow. C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg) . . 292

Phosphor und Schwefel in Pflanzen (H. J. Snider. E. Truog. H. Mengdehl. K. Lohmann und L. Jendrassik. B. W. Howk und E. E. de Turk. G. Bertrand und L. Silberstein. G. Bertrand. G. Bertrand und Mme. Voronca-Spirt. M. Krajčinovič. P. Sorauer) 296

Technische Analyse (J. Obermiller. D. H. Killeffer. W. Hoffmann. K. Dittrich und W. Boos. P. M. Ssadowski) . . 358

Bodenuntersuchung (M. Wallooh) 360

Asphalt, Bitumen, Paraffin (D. M. Wilson. P. Mecke. K. A. Clark und D. S. Pasternack. H. Basler und J. Miegl. Jakob Müller und D. Wandycz. E. Dawidson und S. v. Pilat) 360

Betriebsstoffe (M. J. Mulligan, W. G. Lovell und T. A. Boyd. G. Haim. F. Knöttner. R. Brunschwig und L. Jacqué. J. M. Pertierra) 362

Bestimmung der Humussäuren in den Ligniten (I. Ubaldini und F. Magaldi. W. Fuchs und O. Horn) 363

Cellulose und Cellulosederivate (K. Götze. Brissaud. E. Baur. L. Tanfani. E. Berl und W. Kunze. W. Will) 363

Textilwaren, Leder (W. G. Ssewerski. Bertil A. Ryberg. S. R. Trotman und G. N. Gee. G. Baroni. E. Grünsteidl. R. T. Mease. T. Callan und N. Strafford. D. J. Lloyd) . . . 365

Leder und Gerbereiprodukte (P. Chambard. F. Stather. L. Balderston. U. J. Thuau und A. Goldberger. R. S. Edwards. R. F. Innes und J. G. M. Coste. D. Burton. A. Colin-Russ. B. Avenati-Bassi. St. Camilla. K. Klanfer. F. Feigl und P. Krumholz. R. F. Innes. L. Pollak. H. R. Procter und Searle. S. Kohn und E. Crede. W. R. Atkin und

Seite

F. C. Thompson. V. Kubelka, R. Wollmarker und K. Ziegler. F. Jean. B. Kohnstein, G. Rehbein. C. Immerheiser. A. W. Thomas. J. von Schroeder) [mit 1 Abbildung] 452

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von **W. Dehio. E. Schubert.**

Mutterkorn (W. Küßner und P. Wolff. R. Freudweiler. Heinz Oettel) 107

Cocain und ähnliche Stoffe (J. Fijalkow und M. Jampolska. W. Hoffmann. A. Goris und A. Chalmeta. F. Weiß. L. Ekkert. J. L. Young. V. Passarelli) 109

Untersuchungen über Injektionsarzneien (S. A. Schou und E. Helm) 112

Über die Capillaranalyse als Hilfsmittel zur Bewertung pharmazeutischer Präparate (H. Schmidt-Hebbel. J. Deininger) 302

Bestimmung der Salicyl- und Benzoesäure bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren (B. Brodsky und J. Perelmann. M. François und L. Seguin. J. M. Kolthoff) 303

Alkaloide (H. Neugebauer. P. S. Massagetow. M. M. Janot und R. Mouton. A. P. Snessarew. W. Peyer und F. Gstirner. A. François) 372

Beitrag zur sogenannten Murexidreaktion (L. Ekkert). 374

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von **W. Fresenius.**

Arsen (L. Fuchs. L. van Itallie, A. Harmsma und Steenhauer. L. Schwarz und W. Deckert. A. F. Lerrigo. B. Gosio. R. H. Ellis) 375

Pharmakologischer Nachweis von Giften (H. Fühner) 377

Konservierung von Leichenteilen (L. W. Rising und E. V. Lynn. A. Goudswaard) 377

Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen (R. Fabre und E. Kahane. A. Policard. A. Stock, F. Cucuel und H. Köhle) 379

Vorkommen von Äthylenbernsteinsäure in Leichenteilen und Nachweis von Schlafmitteln der Barbitursäurereihe neben Bernsteinsäure in toxikologischen Fällen (F. Weiß) 380

Strychninnachweis (W. Koll. A. W. Nunn) 380

Toxikologischer Nachweis von Fluor (A. Brüning und H. Quast. A. Steopoe) 381

Blut (P. Medinger. R. C. Frederick. J. Peltzer. E. M. P. Widmark) 381

Nachweis von Sperma (J. Peltzer) 382

Nachweis von Metallen in gefärbten Haaren (Hans Meyer) . . . 383

Tinte- und Schriftuntersuchung (O. Mezger, H. Rall und W. Heess. O. Mezger. C. A. Mitchell und T. J. Ward) . 383

Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium.

Von

J. N. Frers.

Aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

[Eingegangen am 20. Juli 1933.]

I. Bisherige Verfahren zur Trennung von Zink und Aluminium.

Die bisher bekannten Verfahren zur Trennung von Zink und Aluminium lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die Verfahren, die zuerst das Aluminium abtrennen und die Verfahren, die zunächst das Zink abtrennen.

1. Verfahren, die zuerst das Aluminium abtrennen.

Zu dieser Gruppe gehört das bekannte Bariumcarbonatverfahren. Es beruht auf einer schon in der Kälte bewirkten Hydrolyse der mehrwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Bariumcarbonat. Der Vorgang findet bei einem ganz bestimmten p_H-Wert der Lösung statt, der durch das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure gegeben ist, da die Lösung an undissoziierter Kohlensäure gesättigt ist und die Konzentration der CO_3''-Ionen durch die Sättigung der Lösung mit Bariumcarbonat festgelegt ist. Dies Verfahren ist wegen der Notwendigkeit, das Barium aus dem Niederschlag sowie auch aus dem Filtrat zu beseitigen, umständlich und wird recht unbequem, wenn Wiederholungen der Fällung notwendig sind. Besondere Schwierigkeiten stellen sich ein, wenn Sulfate zugegen sind.

Am häufigsten angewendet wird wohl das Acetatverfahren. Es beruht ebenfalls auf der Hydrolyse bei einem bestimmten p_H-Wert, den man während der Reaktion durch das Puffergemisch Natriumacetat und Essigsäure festhält.

Zur Theorie der gravimetrischen Trennung durch Hydrolyse ist folgendes zu sagen. Sowohl beim Bariumcarbonat- wie auch beim Acetatverfahren haben wir es mit der Hydrolyse von Salzen zu tun, die aus schwachen Basen und schwachen Säuren bestehen. Der Vorgang kann schematisch ausgedrückt werden durch die Gleichung

$$(1) \quad \ldots \quad M^{\cdot} + A' + H_2O \rightleftarrows MOH + HA.$$

Hieraus folgt die bekannte Hydrolysengleichung

$$(2) \quad . \quad . \quad . \quad K_{\text{Hydrolyse}} = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[M^{\cdot}] \cdot [A'] \cdot [H_2O]} = \frac{K_{H_2O}}{K_S \cdot K_B}.$$

Die Hydrolyse wird also durch die Stärke der Säure und der Base bestimmt. K_{H_2O} nimmt mit der Temperatur anormal zu. Folglich nimmt auch die Hydrolyse beim Erhitzen zu. Von dieser Tatsache macht man Gebrauch beim Acetatverfahren.

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Metallen kommt es darauf an, praktisch unlösliche Niederschläge zu erzeugen. Soll die Fällung durch Hydrolyse als gravimetrische Bestimmung brauchbar sein, muß [MOH] praktisch zu vernachlässigen sein. Bei der Trennung mittels Hydrolyse kommt es einerseits darauf an, daß man mittels Pufferlösung einen bestimmten p_H-Wert einstellt, der nicht nur genügt, die Fällung einzuleiten, weil sonst das Löslichkeitsprodukt des auszufällenden Hydrolysenproduktes überschritten würde, sondern der auch genügt, das betreffende Hydroxyd praktisch vollständig auszufällen, d. h. man muß $[M^{\cdot}]$ so klein wie möglich und $[OH']$ so groß wie möglich machen. Andererseits darf das Löslichkeitsprodukt des Stoffes, der in Lösung bleiben soll, nicht erreicht werden. Daher muß der durch das Puffergemisch festgelegte p_H-Wert zwischen den beiden Fällungsgebieten liegen. Unter Fällungsgebiet wird dabei das p_H-Gebiet verstanden, das zwischen der beginnenden und der praktisch beendeten Fällung eines Stoffes liegt. Die Fällungsgebiete der beiden Hydroxyde dürfen sich also nicht überdecken, wenn man durch einmalige Fällung eine quantitative Trennung erreichen will. Überdecken diese beiden Gebiete sich teilweise, so ist noch durch wiederholte Fällung eine quantitative Trennung möglich, sofern nicht durch anderweitige Umstände, z. B. Adsorption, die vollständige Trennung allzusehr erschwert wird. Man stellt im Fall der Überdeckung der Fällungsgebiete zweckmäßig den p_H-Wert mittels Pufferlösung so ein, daß der eine Stoff gerade vollständig gefällt wird, während der andere sich teils im Niederschlag, teils im Filtrat vorfindet. Da dann bei jeder folgenden Fällung nur ein Teil des Metalls, das in Lösung bleiben soll, mitgefällt wird, ist schließlich die Metall-Ionen-Konzentration in der Lösung so gering, daß das Löslichkeitsprodukt nicht mehr erreicht wird. Die Anzahl der Wiederholungen einer Fällung richtet sich also nach der Lage der Fällungsgebiete der Hydroxyde zueinander. Sind häufige, zeitraubende Wiederholungen einer Fällung notwendig, so ist die Methode praktisch nicht brauchbar. Sind schließlich die p_H-Werte der praktisch beendeten Fällung zweier Stoffe identisch, so ist eine Trennung auch durch noch so häufige Wiederholung nicht möglich.

Die Anwendung der Theorie auf den hier vorliegenden Fall der Trennung von Aluminium und Zink ergibt folgendes. Der Verlauf der

Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Neutralisation von Säuren und Basen wurde zuerst von W. Böttger[1]) elektrometrisch verfolgt. Später haben andere Autoren den Verlauf der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei der Neutralisation hydrolytisch gespaltener Salze, insbesondere bei der Ausfällung von Hydroxyden, gemessen. Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Fällungsgebiete von Aluminiumhydroxyd sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd.

Autor:	Arbeit aus dem Jahre	Wasserstoffexponent bei Beginn der Fällung	Wasserstoffexponent bei Ende der Fällung
J. H. Hildebrand[2])	1913	3	5
W. Blum[3])	1916	3	7
W. R. G. Atkins[4])	1922/23	3,9	6,4
H. Th. St. Britton[5])	1925	4,1	6,5
R. E. Greenfield und A. M. Buswell[6])	1925	4	6,5—7,5
		Im Mittel 3,6	6,4

Im Mittel liegen die Werte zwischen $p_H = 3{,}6$ und $p_H = 6{,}4$. Das Fällungsgebiet des Zinkhydroxyds liegt nach Britton[7]) zwischen $p_H = 5{,}2$ und $p_H = 7$. Wegen der starken Überdeckung der Fällungsgebiete sollte es also theoretisch mit Schwierigkeiten verbunden sein, Aluminium und Zink nach der Bariumcarbonat-Methode zu trennen.

In dieser Hinsicht ist nun eine Arbeit von Karl Daniel[8]) von großem Interesse. Daniel unterzog die verschiedenen Methoden zur Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe einer experimentellen Nachprüfung, unter anderem prüfte er auch das Bariumcarbonat- und das Natriumacetatverfahren. Allerdings hat er nur die Abtrennung des Eisens von den zweiwertigen Metallen untersucht. Da jedoch das dreiwertige Eisen nach Britton[9])

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **24**, 253 (1897); vergl. diese Ztschrft. **39**, 363 (1900).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 864 (1913).

[3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916); vergl. auch diese Ztschrft. **56**, 206 (1917).

[4]) Trans. Faraday Soc. **18**, 310 (1922/23).

[5]) Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 2110 (1925); vergl. diese Ztschrft. **76**, 136 (1929).

[6]) Illinois State Water Surv. Bull. **22**, 15 (1925).

[7]) a. a. O.

[8]) Dissertation, Erlangen 1894.

[9]) a. a. O.

in annähernd dem gleichen p_H-Gebiet ausfällt wie das Aluminium, nämlich etwa im Gebiet $p_H = 3$ bis $p_H = 6{,}6$[1]), ist ein Rückschluß auf die Abtrennungsmöglichkeit des Aluminiums erlaubt. Daniels Versuchsergebnisse habe ich in Tab. 2 mit den Fällungsgebieten der einzelnen Stoffe zusammengestellt.

Tabelle 2.

Barium-carbonat-verfahren	p_H-Wert des Fällungs-gebietes (im Mittel)	Ver-unreinigungen im ersten Eisen-niederschlag %	Acetat-verfahren	Ver-unreinigungen im ersten Eisen-niederschlag %
$Fe^{...}$ u. $Zn^{..}$	3,3—6,3; 5,2—7	4,8—15,6 Zn	$Fe^{...}$ u. $Zn^{..}$	5,2—6,1 Zn
$Fe^{...}$ u. $Ni^{..}$	3,3—6,3; 6,7—8	3,5—4,5 Ni	$Fe^{...}$ u. $Ni^{..}$	3,4—4 Ni
$Fe^{...}$ u. $Co^{..}$	3,3—6,3; 6,8—8,5	4—5,2 Co	$Fe^{...}$ u. $Co^{..}$	1,7—2,2 Co
$Fe^{...}$ u. $Mn^{..}$	3,3—6,3; 8,4—10	0,4—1,7 Mn	$Fe^{...}$ u. $Mn^{..}$	1,2—1,6 Mn

Man ersieht aus der Tab. 2, daß bei dem Bariumcarbonatverfahren die Verunreinigungen um so stärker sind, je näher aneinander die Fällungsgebiete liegen, und zwar muß man schließen, daß die Fällungsgebiete der basischen Acetate ähnlich zueinander liegen wie die der Hydroxyde, da die Ergebnisse ganz entsprechend sind. Eisen und Zink und demnach auch Aluminium und Zink sind am schlechtesten voneinander zu trennen. Zu einer Trennung kann man natürlich praktisch trotzdem durch sehr häufige Wiederholung der Fällung kommen, die jedoch besonders bei der Bariumcarbonat-Methode sehr zeitraubend ist (vergl. oben!). Am besten sollte eine Trennung von Eisen und Mangan möglich sein[2]).

Daniel kommt zu dem Schluß, daß die Anwendung der Bariumcarbonat-Methode für quantitative Zwecke als ausgeschlossen betrachtet werden muß und daß die Acetat-Methode nur sehr bescheidenen Anforderungen zu genügen vermag, und ich kann sein Urteil auf Grund langjähriger Laboratoriumserfahrungen durchaus bestätigen. Im Hin-

[1]) W. R. G. Atkins a. a. O. gibt $p_H = 3{,}5$ bis $p_H = 6$ an.

[2]) In der Praxis zeigen sich jedoch auch hier Schwierigkeiten. Das beruht auf der leichten Oxydierbarkeit des Manganohydroxyds. Die höheren Oxydationsstufen können natürlich in einem anderen p_H-Gebiet ausfallen. Verhindert man aber nach dem Vorschlag von M. Carus [Chem. Ztg. **45**, 1194 (1921)] das Entstehen der höheren Oxydationsstufen durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd, so gelingt, wie die Erfahrung zeigt, die Trennung ausgezeichnet.

blick auf diese Tatsache erscheint es mir heute nicht mehr berechtigt, die Acetat-Methode und besonders die Bariumcarbonat-Methode, wie das jetzt fast allgemein noch geschieht, in den modernen Lehrbüchern der quantitativen Analyse als stets anwendbare Methoden zur Trennung der zwei- und der mehrwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu empfehlen.

Daniel erzielt mittels einer anderen von ihm ausgearbeiteten Methode, der Bariumbicarbonat-Methode, bessere Ergebnisse. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die während der Fällung eingestellte Acidität größer ist, während das Fällungsgebiet des in Lösung bleibenden Metalls, z. B. des Zinks, durch Bildung von Ammoniakkomplexen nach der alkalischen Seite verschoben wird. Nach Daniels Angaben kommt dies Verfahren wegen seiner Umständlichkeit für die analytische Praxis aber nicht in Frage, außerdem kann man so nur Eisen, nicht aber Aluminium und Chrom abscheiden.

Zum Natriumacetatverfahren bemerkt F. P. Treadwell[1]), daß die Abscheidung des Aluminiums meistens nicht vollkommen ist, während H. und W. Biltz[2]) angeben, daß zuweilen zur vollkommenen Trennung eine mehrmalige Fällung erforderlich ist.

Die Verwendung anderer organischer Säuren und ihrer Salze, z. B. von Bernsteinsäure, für die Hydrolyse geschieht aus denselben Gesichtspunkten heraus wie die Verwendung von Essigsäure. Praktisch haben diese Verfahren keinen Vorteil gegenüber dem Natriumacetatverfahren.

P. Jannasch[3]) trennt das Aluminium bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniumchlorid mittels Ammoniaks vom Zink. C. Friedheim und P. Hasenclever[4]) geben an, daß es nicht möglich ist, nach dieser Methode ein zinkfreies Aluminiumoxyd zu erhalten. Häufige Nachprüfungen im hiesigen Laboratorium ergaben eine Bestätigung der Angaben von Friedheim und Hasenclever. Der Hydroxylaminkomplex des Zinks ist offenbar nicht stark genug, um das Fällungsgebiet wesentlich nach der alkalischen Seite zu verschieben, sodaß die starke Überdeckung der Fällungsgebiete bestehen bleibt.

Gegen das Verfahren, Aluminium vom Zink mittels Ammoniaks oder Ammoniumcarbonats bei Gegenwart von Ammoniumchlorid zu trennen, lassen sich dieselben Gründe anführen.

---

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 127 (1923).

[2]) Ausführung quantitativer Analysen, S. 160 (1930).

[3]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 151 (1904); vergl. auch diese Ztschrft. **80**, 342 (1930); P. Jannasch u. F. Rühl, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 7 (1905).

[4]) Diese Ztschrft. **44**, 608 (1905).

Von F. St. Havens[1]) ist ein Abtrennungsverfahren des Aluminiums vom Zink mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Äther angegeben worden. Das Verfahren ist zeitraubend und vor allem sehr unangenehm in der Ausführung wegen des stark rauchenden Chlorwasserstoffs.

2. Verfahren, die zuerst das Zink abtrennen.

Die zweite Gruppe der Trennungsverfahren scheidet zunächst das Zink ab. Man kann dabei in mäßig starker oder schwach saurer, bezw. alkalischer Lösung arbeiten.

Die schwach sauren Lösungen werden fast allgemein mittels Puffermischungen verschiedener organischer Säuren und ihrer Salze hergestellt. Smith und C. Brunner[2]) fällten das Zink aus einer kalten essigsauren, bezw. schwach mineralsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff und trennten es so von Nickel und Kobalt. Dies Verfahren ist später von R. Fresenius[3]) und anderen vielfach modifiziert und unter anderem auch auf die Trennung von Zink und Aluminium übertragen worden.

W. Hampe[4]) leitet Schwefelwasserstoff in eine heiße mit Ameisensäure und Ammoniumformiat gepufferte Lösung ein. Er gibt in seiner vorläufigen Mitteilung allerdings an, daß quantitative Prüfungen der Methode nur in geringer Zahl ausgeführt worden sind, und führt nur einige Belege für die Trennung von Eisen und Zink an. Eine Zusammenstellung der weiteren Bearbeiter dieser beiden Methoden findet sich in der unten angeführten Arbeit von W. Funk.

P. v. Berg[5]) trennt das Zink von Eisen, Nickel und Kobalt aus einer durch Monochloressigsäure und ihre Alkalisalze gepufferten Lösung. Eine Trennung des Zinks vom Aluminium hat er nicht ausgeführt.

E. A. Lewis[6]) gibt an, daß sich das Zink mittels Schwefelwasserstoffs aus einer Gallussäure enthaltenden Lösung vom Aluminium trennen lasse.

Die Schwierigkeiten dieser Verfahren zur Abscheidung des Zinks aus schwach sauren Lösungen liegen vor allem darin, daß das Zinksulfid meist sehr fein verteilt und schleimig ausfällt, sodaß es bekanntlich nur sehr schwer zu filtrieren ist. So gibt z. B. W. Funk[7]), der die Abtrennung des Zinks aus sauren Lösungen mittels Schwefelwasserstoffs

---

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **18**, 147 (1898); vergl. diese Ztschrft. **41**, 116 (1902).

[2]) Dinglers polytechn. Journal **150**, 369 (1858).

[3]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I, S. 578 (1875).

[4]) Chem. Ztg. **9**, 543 (1885); vergl. diese Ztschrft. **24**, 588 (1885).

[5]) Diese Ztschrft. **25**, 512 (1886).

[6]) Analyst **28**, 93 (1903).

[7]) Diese Ztschrft. **46**, 93 (1907).

einer Nachprüfung unterzog, an[1]), daß in stark mit Natriumacetat und Natriumformiat gepufferten Lösungen das Zinksulfid sehr schleimig ausfällt. Der optimale p_H-Bereich für körnige Ausfällung liegt nämlich nach H. A. Fales und Gertrud M. Ware[2]) zwischen $p_H = 2$ und $p_H = 3$. Ein bestimmter p_H-Wert wird bei obigen Verfahren aber gar nicht eingestellt, sodaß sie mit gutem Erfolg nur bei bekannten, bestimmten Mengenverhältnissen der Metalle und bei bestimmter Zusammensetzung des Puffergemisches ausführbar sind. Hat man zufällig einen größeren p_H-Wert als 3 in der Lösung, so ist der Niederschlag schleimig und man muß ein Mitausfallen des Aluminiums befürchten, während bei einem p_H-Wert kleiner als 2 nicht alles Zink ausgefällt wird.

Weiter kann man in schwach sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen das Aluminium durch Alkalitartrate komplex in Lösung halten und dann das Zink mit Schwefelwasserstoff oder mit einem Alkalisulfid fällen[3]). Naturgemäß enthält diese ältere Vorschrift ebenfalls keine Angaben über einen bestimmten p_H-Wert, der bei der Fällung innegehalten werden muß. Ferner ist die Ausfällung des Aluminiums aus dem Komplex mit Schwierigkeiten verbunden.

In den Mitteilungen des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, e. V.[4]) ist ein Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen Zink im Aluminium angegeben. Das Zink wird aus der natronalkalischen Lösung der beiden Metalle mit Natriumsulfid gefällt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen einmal in den bekannten Nachteilen stark alkalischer Lösungen beim analytischen Arbeiten, außerdem ist der optimale p_H-Wert nicht innegehalten und schließlich ist nach den Angaben der Vorschrift mehrmalige Fällung notwendig.

Überblickt man die bisher bekannten Methoden zur Trennung von Aluminium und Zink in Rücksicht auf die Ausarbeitung eines neuen Trennungsverfahrens, so sieht man leicht, daß man dies Verfahren nicht auf eine primäre Abscheidung des Aluminiums gründen kann. Die primäre Abscheidung des Zinks aus alkalischer und schwach saurer Lösung kommt gleichfalls nicht in Frage. Am aussichtsreichsten dürfte ein Verfahren sein, das primär das Zink aus einer Lösung abscheidet, deren p_H-Wert zwischen 2 und 3 liegt. Es sind bisher drei Methoden bekannt, die das Zink aus mäßig stark sauren Lösungen abscheiden. Allerdings sind die p_H-Werte dieser Lösungen nicht genau definiert.

---

[1]) a. a. O. S. 96 u. 100.

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 487 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 420 (1922).

[3]) L. L. de Koninck—C. Meineke, Lehrbuch der qualitativen und quantitativen Analyse, 1. Aufl., I, S. 572 u. 599 (1904).

[4]) I. Teil, S. 107 (1924); vergl. diese Ztschrft. **71**, 244 (1927).

C. Zimmermann[1]) scheidet das Zink aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung bei Anwesenheit von Ammoniumrhodanid ab.

Aus dem Zimmermannschen Verfahren ging das Treadwellsche Aussalzverfahren hervor. F. P. Treadwell[2]) arbeitet in mineralsauren Lösungen ohne Ammoniumrhodanid mit Ammonium- und Kaliumchloriden und -sulfaten als Aussalzmittel.

Schließlich fällt L. Schneider[3]) das Zink aus der schwach schwefelsauren Lösung seines Sulfats. Diese Methode wird z. B. von G. Hattensaur[4]) und auch von anderen Autoren als vorzüglich empfohlen.

Man könnte auch daran denken, beispielsweise mit Ameisensäure und Ammoniumformiat als Puffer, ähnlich wie Fales und Ware[5]), einen p_H-Wert zwischen 2 und 3 in der Lösung herzustellen. Da die Lösung in letzterem Fall ziemlich viel freie, leicht flüchtige Ameisensäure enthalten müßte, und da die Lösung bei der Fällung zum Sieden erhitzt werden muß, hätte man ständig auf ein Konstantbleiben des p_H-Wertes zu achten.

Die vorliegende Untersuchung geht von dem Treadwellschen Aussalzverfahren aus, das zunächst durch Variation der einzelnen Versuchsbedingungen genauer studiert wird.

II. Die Fällungsbedingungen von Zinksulfid[6]).

Um das Gleichgewicht bei der Ausfällung zweiwertiger Metalle mit Schwefelwasserstoff nach der allgemeinen Gleichung

$$Me^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows MeS + 2\,H^{\cdot}$$

näher zu erfassen, betrachten wir folgende Teilgleichgewichte:

1. Ist in gesättigter Lösung $[Me^{\cdot\cdot}] \cdot [S''] = L = \text{konstant}$.

2. Ist $H^{\cdot} + HS' \rightleftarrows H_2S$ und $\dfrac{[H^{\cdot}] \cdot [HS']}{[H_2S]} = K_1$.

3. Ist $H^{\cdot} + S'' \rightleftarrows HS'$ und $\dfrac{[H^{\cdot}] \cdot [S'']}{[HS']} = K_2$.

Daher ist

4. $$[Me^{\cdot\cdot}] = \frac{L \cdot [H^{\cdot}]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot [H_2S]}.$$

Die Diskussion der Gleichung 4 ergibt, daß, wenn bei einem bestimmten Metall die Konzentration der Metall-Ionen möglichst klein

[1]) Ann. der Chem. **199**, 3 (1879); **204**, 226 (1880); vergl. diese Ztschrft. **20**, 412 (1881).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 104 (1901); vergl. diese Ztschrft. **46**, 95 (1907) u. **92**, 166 (1933).

[3]) Österr. Ztschrft. Berg- u. Hüttenw. **29**, 523 (1881); vergl. diese Ztschrft. **22**, 562 (1883).

[4]) Chem. Ztg. **29**, 1037 (1905); vergl. diese Ztschrft. **49**, 598 (1910).

[5]) a. a. O. s. S. 7.

[6]) Experimentell mitbearbeitet von Herrn Dipl.-Ing. Heinz Krauß.

werden soll (quantitative Ausfällung), die Konzentration der Wasserstoff-Ionen, die quadratisch in die Gleichung eingeht, möglichst klein sein muß, während die Konzentration des Schwefelwasserstoffs, die man durch den äußeren Druck regulieren kann, möglichst groß sein muß. Will man zwei Metalle bei konstanter Wasserstoff-Ionen- und Schwefelwasserstoff-Konzentration durch Schwefelwasserstoff voneinander trennen, so müssen die Löslichkeitsprodukte der beiden Sulfide, denen die Metall-Ionen-Konzentration in der Lösung proportional ist, derart unterschiedlich groß sein, daß, während das eine Metall schon praktisch quantitativ ausgefällt ist, beim anderen die Konzentration noch größer sein kann, als die Konzentration der zu fällenden Lösung an diesem Metall ist. Hierauf beruht unter anderem bekanntlich auch die Gruppeneinteilung der Metalle in der analytischen Chemie in eine Schwefelwasserstoff- und eine Schwefelammoniumgruppe. Die Reihenfolge bei der Ausfällung der Metalle mit Schwefelwasserstoff ist also durch die Größe der Löslichkeitsprodukte ihrer Sulfide gegeben. Für die Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide findet man in der Literatur stark voneinander abweichende Werte[1]). Wahrscheinlich beruht das auf der Tatsache, daß viele Sulfide, nachdem sie in ihrer leichter löslichen Form gefällt sind, in eine schwerer lösliche übergehen. Diese Annahme würde wenigstens die Tatsache erklären, daß die an gealterten Niederschlägen oder an natürlich vorkommenden Sulfiden gefundenen Werte der Löslichkeitsprodukte oft ganz erheblich niedriger liegen als die, zu denen man gelangt, wenn man die Bedingungen für eine augenblickliche Fällung untersucht. Immerhin erscheint es jedoch nach den vorhandenen Literaturdaten kaum zweifelhaft, daß das Zink hinsichtlich seines Löslichkeitsproduktes den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe verhältnismäßig nahesteht.

Rechnet man bei 20° mit einer Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs von 0,115 Mol/l[2]), so ergibt sich bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von z. B. $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ Gramm-Ion/l die Schwefel-Ionen-Konzentration zu $5{,}44 \cdot 10^{-21}$ ($k_1 \cdot k_{2\,(H_2S)} = 2 \cdot 10^{-22}$). Für die Zink-Ionen-Konzentration in der an Zinksulfid gesättigten Lösung erhält man dann, wenn man das von L. Bruner und J. Zawadzki[3]) aus den Messungen von H. Schaeffer[4]) berechnete Löslichkeitsprodukt für das aus saurer Lösung gefällte Zinksulfid, $L = 8{,}0 \cdot 10^{-26}$[5]), der Rechnung zugrunde legt,

[1]) Vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

[2]) Vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Aufl., I, S. 769 (1923).

[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **65**, 146 (1910); vergl. auch diese Ztschrft. **67**, 167 (1925/26).

[4]) Dissertation, Leipzig 1905.

[5]) Analoges ergibt sich, wenn man das von Bruner und Zawadzki aus den Bestimmungen von St. Glixelli [Ztschrft. f. anorg. Chem. **55**, 297 (1907)] berechnete Löslichkeitsprodukt, $L = 5{,}0 \cdot 10^{-26}$, der Rechnung zugrunde legt.

$$[Zn^{\cdot\cdot}] = \frac{L}{[S'']} = \frac{8{,}0 \cdot 10^{-26}}{5{,}44 \cdot 10^{-21}} = 1{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

Hiernach könnte man zunächst glauben, erwarten zu dürfen, daß bei der angegebenen Wasserstoff-Ionen-Konzentration aus Lösungen, die einen höheren Gehalt an Zink-Ionen aufweisen als $1{,}5 \cdot 10^{-5}$, noch Zink ausfällt. Wie der Versuch 6 der Tab. 6 (S. 21) zeigt, fiel jedoch bei dieser Wasserstoff-Ionen-Konzentration[1]) aus einer Lösung, die $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ m an Zink-Ionen war, selbst nach $^3/_4$stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Zink aus. In Versuch 2 der gleichen Tabelle betrug das Ionenprodukt $[Zn^{\cdot\cdot}] \cdot [S'']$ beim Anfang des Schwefelwasserstoff-Einleitens $2{,}4 \cdot 10^{-22}$, am Ende $2{,}6 \cdot 10^{-24}$, d. h. also, es sank während des Einleitens von etwa dem 3000fachen auf etwa das 30fache des Löslichkeitsproduktes, und in Versuch 4 sank es von etwa dem 1000fachen auf etwa das 900fache des Löslichkeitsproduktes.

Diese und ebenso die anderen in den Tab. 5 und 6 aufgeführten Versuchsdaten lassen darauf schließen, daß die Reaktion der Sulfid-Ionen mit den Zink-Ionen nicht ohne weiteres zu einem Gleichgewicht führt. In der Tat ist auch bereits von St. Glixelli[2]) in einer ausführlichen Untersuchung nachgewiesen worden, daß das nicht der Fall ist.

Daß den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes nicht genügt wird, ersieht man aus den besprochenen Versuchen der Tab. 6 besonders deutlich, wenn man den Quotienten $\frac{[Zn^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2}$ bildet, der nach Gleichung 4, S. 8, unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung) konstant sein müßte, falls ein Gleichgewichtszustand eingetreten wäre. In Versuch 2 der Tab. 6 war die Lösung am Schluß der Fällung an Zink-Ionen $0{,}018 \cdot 10^{-2}$ m, an Wasserstoff-Ionen $3{,}96 \cdot 10^{-2}$ m, in Versuch 4 an Zink-Ionen $0{,}649 \cdot 10^{-2}$ m, an Wasserstoff-Ionen $4{,}635 \cdot 10^{-2}$ m. Man erhält also

$$\text{in Versuch 2} \quad \frac{[Zn^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2} = \frac{0{,}018 \cdot 10^{-2}}{3{,}96^2 \cdot 10^{-4}} = 0{,}11,$$

$$\text{in Versuch 4} \quad \frac{[Zn^{\cdot\cdot}]}{[H^{\cdot}]^2} = \frac{0{,}649 \cdot 10^{-2}}{4{,}635^2 \cdot 10^{-4}} = 3{,}0.$$

Die Versuche zeigen, daß, wenn bei sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen nur die Wasserstoff-Ionen-Konzentration geändert wird,

[1]) Zur Vereinfachung ist hier und im folgenden bei den Berechnungen die Wasserstoff-Ionen-Konzentration gleich der Normalität der Schwefelsäure gesetzt worden. Bei Berücksichtigung der in zweiter Stufe unvollständigen Dissoziation der Schwefelsäure ($k_2 = 2 \cdot 10^{-2}$) erhält man für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration der reinen Säure in $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ normaler Lösung den Wert $4{,}3 \cdot 10^{-2}$ und in einer Lösung, die gleichzeitig etwa $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ Mol SO_4-Ionen enthielt, wie die Lösung in Versuch 6 der Tab. 6, den Wert $3{,}9 \cdot 10^{-2}$.

[2]) a. a. O. s. S. 9; vergl. hierzu auch H. Schaeffer a. a. O. s. S. 9.

die Änderung der Zink-Ionen-Konzentration sehr viel größer ist, als sie unter Annahme einer bloßen Verschiebung des Gleichgewichts sich ergeben würde. Beispielsweise war in Versuch 4 von Tab. 6 die Zink-Ionen-Konzentration im Filtrat etwa 36mal so groß als in Versuch 2, während, wenn es sich lediglich um eine Verschiebung des Gleichgewichts durch die Wasserstoff-Ionen gehandelt haben würde, die Zink-Ionen-Konzentration nur rund 1,4mal so groß hätte sein dürfen. Also bewirken die Wasserstoff-Ionen nicht nur dem Massenwirkungsgesetz entsprechend eine Verschiebung des Gleichgewichts, sondern in viel höherem Maß noch eine Herabsetzung der Fällungsgeschwindigkeit. Infolgedessen spielt bei der Fällung des Zinks als Sulfid die Reaktionsgeschwindigkeit eine große Rolle. Eine Erhöhung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bedingt eine starke Verzögerung der Reaktion, während nach Glixelli die Gefäßwände, Kieselsäuregel und gewisse Sulfide, z. B. auch Zinksulfid selbst, beschleunigend wirken.

Trotz der Möglichkeit der katalytischen Beschleunigung der Reaktion kommt man aber unter den üblichen Versuchsbedingungen doch nicht zu einem Gleichgewichtszustand, weil das mit der Lösung im Gleichgewicht befindliche feste Zinksulfid sehr langsam verlaufenden Alterungsvorgängen und damit auch Änderungen seines Löslichkeitsproduktes unterworfen ist (vergl. Gleichung 4, S. 8).

Die Trennung des Zinks von anderen Sulfiden in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff beruht also nicht auf Unterschieden in den Gleichgewichtszuständen, sondern auf Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit. So liegen die Verhältnisse bei quantitativer Untersuchung. Das Massenwirkungsgesetz kann man hier nur zur annähernden Orientierung anwenden. Soviel läßt sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes jedoch sagen, daß die günstigsten Bedingungen für eine quantitative Fällung des Zinksulfids zu erreichen sind:

1. durch Verminderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration,

2. durch Erhöhung des Schwefelwasserstoffdruckes.

Auf Grund der Untersuchung von Glixelli läßt sich als weitere günstige Bedingung hinzufügen: Die Anwendung von Katalysatoren, die die Fällungsgeschwindigkeit, bezw. die Umwandlungsgeschwindigkeit des Zinksulfids in eine schwerer lösliche Form erhöhen. Ferner folgt aus der Arbeit von Glixelli, und meine Versuche bestätigen dies, daß man die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, um eine quantitative Fällung zu erzielen, bedeutend niedriger halten muß, als man es aus dem Löslichkeitsprodukt des Zinksulfids auf Grund des Massenwirkungsgesetzes schließen würde.

Von der Fällung unter Druck, wie sie z. B. von L. Moser und M. Behr[1]) ausgeführt wurde, ist hier im Interesse möglichster experimenteller Einfachheit abgesehen worden. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration muß, worauf oben schon hingewiesen wurde, in dem für die Fällung optimalen Bereich, also zwischen $p_H = 2$ und $p_H = 3$ liegen. Was die Einflüsse, die eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen, anlangt, so wurde hier hauptsächlich die Wirkung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und die von Neutralsalzen und Filtrierpapiertabletten untersucht.

1. Die Einzelbestimmung von Zink.

Als Urlösungen dienten eine Lösung von Zinkchlorid (hergestellt aus Zinkoxyd p. a.) und eine Lösung von Zinksulfat (hergestellt aus Zinksulfat p. a.). Aus der Zinkchloridlösung wurde das Zink nach F. P. Treadwell[2]) aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff[3]) und außerdem mit Natriumcarbonat gefällt. Nach dem ersten Verfahren ergaben sich folgende Werte:

1. 0,1943
2. 0,1939
3. 0,1944
4. 0,1934

Mittel: 0,1940 *g* Zink in 30 *ccm* Zinkchloridlösung.

Das zweite Verfahren lieferte folgendes Ergebnis:

1. 0,1949
2. 0,1949

Mittel: 0,1949 *g* Zink in 30 *ccm* Zinkchloridlösung.

Die beiden Werte unterscheiden sich nur um 0,46%. Einerseits konnte jedoch im Eindampfrückstand vom Filtrat der letzten Bestimmung als Sulfid noch etwas Zink qualitativ nachgewiesen werden (Rinmans Grün), andererseits fallen die Werte der Natriumcarbonatfällung bekanntlich leicht etwas zu hoch aus, da Alkali eingeschlossen wird. Mit Rücksicht auf diese Tatsache darf bei der geringen Abweichung der beiden Werte voneinander der Mittelwert der beiden Verfahren (0,1945 *g*) als richtig angesehen werden. Nach der folgenden, von mir ausgearbeiteten Vorschrift, die ich als Ammoniumsulfatverfahren bezeichnen möchte, und deren Einzelheiten später begründet werden, wurde im Mittel genau derselbe Wert erhalten. Die Vorschrift lautet folgendermaßen:

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 49 (1924); vergl. diese Ztschrft. **65**, 186 (1924/25).

[2]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 11. Aufl., S. 120 u. 121 (1923).

[3]) Alle in dieser Arbeit ausgeführten Fällungen mit Schwefelwasserstoff wurden in weithalsigen Erlenmeyerkolben vorgenommen, die sofort nach der Fällung bis zur Filtration verschlossen wurden.

Die Lösung, die zweckmäßig höchstens 0,5 *g* Zink und am besten nur Sulfate enthält, wird auf 400 *ccm* verdünnt, nachdem vorher so viel Ammoniumsulfat zugesetzt worden ist, daß die Lösung davon etwa 4 *g*/100 *ccm* Lösung enthält. Sollte die Lösung zuviel Chloride enthalten (d. h. wesentlich mehr, als dem Zink entspricht), so muß vorher mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Darauf wird mit einer verdünnten Lösung von Ammoniak, das einer Bombe entnommen wurde, bezw. mit verdünnter Schwefelsäure gegen Methylorange auf eben saure Reaktion eingestellt, mit ¼ fein zerfaserter Filtrierpapiertablette (Schleicher & Schüll), oder in Ermangelung dessen mit ½ fein zerfasertem 11 *cm*-Filter versetzt, zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. In die heiße Lösung wird während der Abkühlung 40 Minuten lang unter häufigem Umrühren, am besten mittels eines weiten Reagensglases[1]), das gleichzeitig als Rührer dient, ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Schwefelwasserstoff wird zunächst durch eine Waschflasche mit 2 n-Salzsäure, dann durch eine Waschflasche mit konz. Kaliumhydrosulfidlösung und schließlich durch ein Röhrchen mit Glaswolle geleitet. Darauf wird auf einem 11 *cm*-Blaubandfilter, das etwa 1 Stunde mit destilliertem Wasser gefüllt im Trichter gestanden hat, abfiltriert und mit etwa 4%iger, gegen Methylorange mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerter und mit Schwefelwasserstoff gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen. Filter samt Niederschlag wird in einen glasierten Tiegel gebracht, langsam getrocknet und verascht (etwa 1 Stunde Dauer). Der Niederschlag wird im Schwefelwasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz geglüht und als Zinksulfid gewogen. Hierbei verwendet man einen glasierten, durchlochten Deckel und ein Rose-Einleitungsrohr. Der Schwefelwasserstoffstrom wird vor der Behandlung der Substanz mittels Klemmschraube auf mäßige Geschwindigkeit einreguliert, da andernfalls durch ein plötzliches Öffnen des Hahnes leicht Substanz aus dem Tiegel geblasen wird. Der Tiegel wird je 10 Minuten im Schwefelwasserstoffstrom geglüht, sodaß der Boden des Tiegels rotglühend ist, und dann während 5 Minuten im Schwefelwasserstoffstrom erkalten gelassen. Beträgt die Menge Zinksulfid über 0,4 *g* und haben sich Klümpchen gebildet, so zerstößt man diese mit einem Stäbchen aus Filtrierpapier, das sich leicht wieder veraschen läßt.

Der Niederschlag, der, wie oben angegeben, erhalten wird, ist körnig und leicht zu filtrieren. Ein Durchlaufen kommt nicht vor. Man kann daher sogar Porzellanfiltertiegel (A 1 der Berliner Manufaktur) verwenden, wodurch sich die Filtrierdauer von durchschnittlich 45 Minuten auf 25 Minuten abkürzt und die Zeit für das Veraschen des Filters ganz

[1]) In den Boden des Reagensglases ist ein Glasrohr eingeschmolzen, durch welches der Schwefelwasserstoff eintritt; aus dem weiten Ende des Reagensglases strömt er in die Flüssigkeit ein.

wegfällt. In letzterem Fall gebraucht man vom Filtrieren bis zum Wägen $1\frac{3}{4}$ Stunden gegen $3\frac{3}{4}$—$4\frac{1}{2}$ Stunden bei Anwendung von Papierfiltern. Man erspart sich also etwa 2—$2\frac{1}{2}$ Stunden Zeit.

Bei der Anwendung von Filtertiegeln ist zu beachten, daß nicht nur das Schutzschälchen erhitzt werden darf, da sich sonst wegen des großen Temperaturgefälles in den dickwandigen Filtertiegeln leicht am Tiegelrand Schwefel abscheidet. Man verfährt folgendermaßen: Der Tiegelinhalt wird bei langsamem Schwefelwasserstoffstrom (30 bis 40 Blasen/Minute) 5 Minuten bei kleiner Flamme getrocknet, dann wird der Schutzschalenboden 5 Minuten auf Rotglut erhitzt und die Blasenzahl auf 100—140/Minute erhöht. Hierauf wird für 4 Minuten die Flamme so vergrößert, daß der ganze Tiegel davon eingehüllt ist. Dann wird der Tiegel noch 1 Minute auf Rotglut erhitzt, 5 Minuten im Schwefelwasserstoffstrom abgekühlt, in den Exsiccator gebracht und gewogen. Das Verfahren wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Zumeist erreicht man gleich bei der ersten Behandlung das konstante Gewicht.

Die Gehaltsbestimmung der Zinkchloridlösung nach obigem Verfahren hatte folgendes Ergebnis:

1. 0,1947
2. 0,1948
3. 0,1942
4. 0,1946
5. 0,1945
6. 0,1942
7. 0,1947

Mittel: 0,19453 $\pm$0,00009 *g* Zn in 30 *ccm* Zinkchloridlösung.

Dieser Wert wurde als richtig angenommen, da er mit dem Mittelwert der beiden anderen Verfahren, von denen das eine zu niedrige, das andere zu hohe Werte lieferte, genau übereinstimmt. In den Filtraten konnte kein Zink mehr nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist die geringe Schwankung der Einzelwerte um maximal nur 0,0006 *g*, bezw. die Kleinheit des mittleren Fehlers des Mittelwertes.

Der Gehalt der Zinksulfatlösung ergab sich nach demselben Verfahren zu:

1. 0,2757
2. 0,2750
3. 0,2757
4. 0,2754
5. 0,2756
6. 0,2751
7. 0,2757

Mittel: 0,2755 $\pm$0,0001 *g* ZnS in 25 *ccm* Zinksulfatlösung.
0,2755 *g* ZnS entsprechen 0,18485 *g* Zn oder 0,23009 *g* ZnO.

Die Sulfatlösung war also an Zink 0,11309 molar und 0,22619 normal. Die maximale Schwankung der Einzelwerte von Zinksulfid beträgt auf Zink umgerechnet nur 0,0005 *g*, der mittlere Fehler des Mittelwertes $\pm 0{,}0001$ *g*.

Das Zinksulfid wurde gemäß obiger Vorschrift im Schwefelwasserstoffstrom konstant gemacht und nicht durch Behandlung mit reinem Schwefel im Wasserstoffstrom, wie es vielfach noch geschieht. Das Konstantmachen des Zinksulfids durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom wurde zuerst von A. Thiel[1]) empfohlen. Thiel hat gefunden, daß bei dem anderen obengenannten Verfahren beträchtliche Verluste eintreten können. Feuchter Wasserstoff gibt bei Abwesenheit von Schwefel leicht Zinkoxyd, das weiterhin zu flüchtigem Zink reduziert wird. Thiel erhielt Verluste, obgleich er den Wasserstoff sorgfältig mit Calciumchlorid und konz. Schwefelsäure trocknete. Ist einmal Oxyd entstanden, so bleibt nach Thiel die Rücküberführung in Sulfid durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom wegen der bei der Verdampfung des Schwefels herrschenden niedrigen Temperatur selbst nach ¾stündigem Glühen oft unvollständig. Die einfachste Methode, Schwefel bei höherer Temperatur einwirken zu lassen, ist das Glühen in Schwefelwasserstoff, der bei höherer Temperatur bekanntlich in Schwefel und Wasserstoff dissoziiert. Dieser Schwefel hat außerdem noch den Vorzug größter Reinheit. Thiel vertreibt die letzten Spuren etwa vorhandenen Schwefels durch Einleiten und Glühen in Wasserstoff. Nach den hier gemachten Erfahrungen ist das bei Verwendung gewöhnlicher Tiegel unnötig, bei Anwendung von Filtertiegeln muß man allerdings genau die oben gegebene Vorschrift beachten. L. Moser und Anna Schattner[2]) nahmen die Abkühlung ebenfalls in Schwefelwasserstoff vor und fanden so ausgezeichnete Werte. Die Zusammensetzung des Produktes entsprach der Theorie.

Als weitere Wägungsformen des Zinks kommen bei der Fällung als Sulfid das Sulfat und das Oxyd in Frage. Hat man zunächst im gewöhnlichen Tiegel bis zum Oxyd geglüht, so verursacht das Versetzen mit Schwefelsäure infolge der großen Wärmeentwicklung leicht mechanische Verluste. Außerdem beginnt das Sulfat sich bei 675° zu zersetzen, muß jedoch mindestens auf etwa 500° erhitzt werden, damit es die theoretische Zusammensetzung zeigt[3]). Ohne genaue Temperaturmessung ist dies Verfahren also nicht anwendbar. Ebenso ist es mit der Überführung des Sulfids in das Oxyd. Diese Reaktion ist unter anderen von

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **33**, 1 (1903); vergl. auch A. Thiel u. A. M. Kieser, Ztschrft. f. anorg. Chem. **34**, 198 (1903).

[2]) Chem. Ztg. **45**, 758 (1921); vergl. diese Ztschrft. **61**, 420 (1922).

[3]) W. F. Hillebrand u. G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 333 (1929).

B. Blount[1]), G. Weiß[2]), K. Friedrich[3]) und von K. Bornemann[4]) studiert worden. Friedrich hat festgestellt, daß das Sulfat, das zunächst aus dem Sulfid entsteht, sich erst bei 935° vollständig in das Oxyd umwandelt. Einerseits tritt nach Bornemann keine Reduktion des Zinkoxyds zu Metall und Verflüchtigung desselben ein, wennm an Niederschlag und Filter zusammen erhitzt. Man muß die Veraschung des Filters nur möglichst langsam und bei möglichst niedriger Temperatur vornehmen. Diese Beobachtung Bornemanns konnte in jedem Fall bestätigt werden. Selbstverständlich müssen reduzierende Flammengase vom Zinkoxyd sorgfältig ferngehalten werden. Andererseits geben Hillebrand und Lundell[5]) an, daß Zinkoxyd oberhalb 1000° schon etwas flüchtig ist.

Tabelle 3.

Wechselseitige Abröstung von Zinksulfid und Rückverwandlung des Röstproduktes.

Versuch Nr.	Einwage	Aus dem ZnS berechnetes ZnO	Auswage	Abweichung des Röstproduktes vom berechneten ZnO
	g	*g*	*g*	%
1	0,0237 Röstprodukt	0,0237	0,0284 ZnS	± 0
	0,0284 ZnS	0,0237	0,0237 Röstprodukt	± 0
2	0,0919 Röstprodukt	0,0917	0,1098 ZnS	+ 0,22
	0,1098 ZnS	0,0917	0,0919 Röstprodukt	+ 0,22
	0,0919 Röstprodukt	0,0916	0,1097 ZnS	+ 0,31
	0,1097 ZnS	0,0916	0,0918 Röstprodukt	+ 0,2
3	0,0923 Röstprodukt	0,0925	0,1107 ZnS	— 0,17
	0,1107 ZnS	0,0925	0,0923 Röstprodukt	— 0,17
4	0,4477 Röstprodukt	0,4456	0,5335 ZnS	+ 0,48
	0,5335 ZnS	0,4456	0,4472 Röstprodukt	+ 0,37
	0,4472 Röstprodukt	0,4461	0,5341 ZnS	+ 0,25
5	0,4479 Röstprodukt	0,4462	0,5342 ZnS	+ 0,39

Auch hier steht also nur ein verhältnismäßig geringes Temperaturintervall zur Verfügung, sodaß man ohne Temperaturmessung nicht auskommt. Auch ist das Zinkoxyd etwas hygroskopisch. Da jedoch das Verfahren sehr einfach ist und vielfach empfohlen wird, wurde versucht, ob es möglich ist, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums ohne Temperaturmessung zum Ziel zu kommen. Wegen der zahlreichen,

[1]) Chem. Ztg. **17**, 918 (1893).

[2]) Dissertation, München 1906; vergl. diese Ztschrft. **55**, 444 (1916).

[3]) Metallurgie **6**, 175 (1909); **7**, 331 (1910).

[4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **82**, 216 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 510 (1914).

[5]) a. a. O. s. S. 15, Anm. 3.

hier auszuführenden Reihenuntersuchungen war das von einem gewissen Interesse. Glühen auf dem Gebläse kam nicht in Frage, da zu befürchten war, daß die erreichte Temperatur 1000° wesentlich übersteigen würde. Es wurde daher je 10 Minuten mit einem Starkbrenner bis zur Konstanz geglüht, und zwar wurden, um unabhängig von etwaigen durch die Filterkohle verursachten Verlusten zu sein, beliebige Mengen Sulfid in gewöhnlichen Tiegeln mit Filter abgeröstet und wieder in Sulfid zurückverwandelt. Die Menge Röstprodukt wurde in Beziehung gesetzt zu der Menge Zinksulfid, das, wie oben dargelegt, stets die theoretische Zusammensetzung zeigt.

Als Beispiele für die Überführung abgewogener Mengen von Zinksulfid in Zinkoxyd seien folgende Versuche herausgegriffen:

Versuch Nr.	Röstprodukt	ZnO berechnet	Abweichung %
1	0,0919	0,0920	— 0,11
2	0,0923	0,0920	+ 0,33
3	0,2304	0,23009	+ 0,13

In einem anderen Raum mit geringerem Gasdruck ergab sich:

4	0,1900	0,1886	+ 0,74
5	0,1963	0,1952	+ 0,56
6	0,1473	0,1464	+ 0,61

Aus der Tabelle ergibt sich, daß im Durchschnitt keine quantitative Überführung in das Oxyd erzielt wird. Bei kleineren Zinksulfidmengen (bis etwa 0,5 *g*) fällt der Fehler nicht allzusehr ins Gewicht. Bei größeren Zinksulfidmengen überschreitet der Fehler jedoch die zulässige Grenze. Offenbar ist das Temperaturgefälle innerhalb der größeren Substanzmenge schon zu groß, sodaß nicht in der ganzen Masse 935° erreicht werden. Dieselbe Erscheinung tritt bei geringerem Gasdruck schon bei kleineren Mengen auf. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Wägung als Oxyd nur dann anwendbar ist, wenn entweder vorher Vergleichsversuche mit bekannten Zinksulfidmengen gemacht worden sind, oder wenn ein Muffelofen, bezw. besser ein elektrischer Ofen mit Thermoelement vorhanden ist.

2. Der Einfluß der einzelnen Bedingungen auf die Fällungsgeschwindigkeit.

Die Fällungsgeschwindigkeit von Zinksulfid ist von Glixelli[1]) näher studiert worden. Er hat gezeigt, daß sie stark abhängt von der Metallkonzentration, der Konzentration der zugesetzten Säure und von Kata-

[1]) a. a. O.; s. S. 9, Anm. 5.

lysatoren, wie z. B. Zinksulfid selbst, den Gefäßwänden usw. Die von Glixelli gewählten Konzentrationsverhältnisse sowohl des Metalls als auch der Säure sind jedoch für den praktischen Analytiker sehr ungünstig. Es kam dem Autor nicht auf eine quantitative Ausfällung in kurzer Zeit an. Beispielsweise hatte er nach 6stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff im allgemeinen noch keine quantitative Ausfällung. Aus einer Lösung, die 0,125 n an Zinksulfat und 2,5 n an Schwefelsäure war, erhielt er sogar nach 5 Monaten noch einen Niederschlag. Es wurden daher von mir systematische Versuche über die Fällungsgeschwindigkeit mit Rücksicht auf die praktischen analytischen Bedürfnisse gemacht.

a) Abhängigkeit der Ausfällung von der Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff.

Da im folgenden zahlreiche Analysen ausgeführt werden mußten, wurde die Einzelbestimmung von Zink für diese Reihenuntersuchungen insofern etwas vereinfacht, als das abfiltrierte Sulfid anstatt mit dem S. 13 vorgeschriebenen Waschwasser mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde. Einige Proben ergaben, daß keine Auflösung des Zinksulfids in kolloider Form statthat.

Fällung aus	Menge Waschwasser *ccm*	Niederschlag theoretisch *g*	Niederschlag gefunden *g*
Neutraler Sulfatlösung	600 (20°)	0,0230 ZnO	0,0236 ZnO
Lösung, die 0,024 n an H_2SO_4 u. 0,23 n an $(NH_4)_2SO_4$ war.	750 (20°)	0,2755 ZnS	0,2757 ZnS

Im übrigen wurde stets nach der oben gegebenen Vorschrift für die Einzelbestimmung verfahren. Gegebenenfalls sind nur die Abweichungen von dieser Vorschrift angegeben. Wenn die Bedingungen es zuließen, wurde auch von der Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd Gebrauch gemacht.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Abhängigkeit der Fällung von der Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff sind in Tab. 4 angegeben, aus der alle näheren Daten ersehen werden können. In Abb. 1 (S. 19) sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Ausfällung schon nach etwa 20 Minuten quantitativ ist. Über den Einfluß der Temperatur ist wenig zu entnehmen, da die Werte wegen der schwer kontrollierbaren katalytischen Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nur bis zu einem gewissen Grad reproduzierbar sind. Er ist sicher klein, mit Ausnahme bei der Fällung in dauernd siedender Lösung, die einen erheblichen Fehlbetrag ergibt. Für die Praxis ergibt sich hieraus, daß eine Einleitungsdauer von 40 Minuten, wie sie oben angegeben wurde, sicher ausreichend ist, um eine genügende Menge Zink quantitativ zu fällen,

wenn man zunächst von der Wirkung eines Säure- und Salzzusatzes absieht. Weiter hat das Erhitzen der Lösung auf 100° und das Einleiten während der Abkühlung, wie es oben empfohlen wurde, sicher keine Nachteile gegenüber der Einleitung bei Zimmertemperatur, wie man es z. B. nach den Angaben von Weiß[1]) vermuten könnte. Im

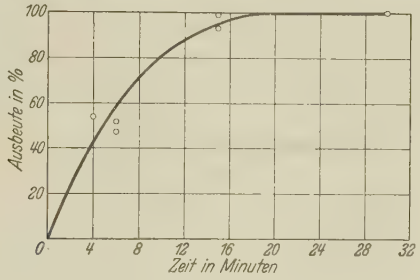


Abb. 1.
Abhängigkeit der Fällung von der Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff.

Gegensatz zu dem Verfahren von G. Weiß waren die Niederschläge ausnahmslos schnell und sicher zu filtrieren.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Fällung von der Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff. Gehalt der Lösung: 25 *ccm* Zinksulfatlösung[2]) in 400 *ccm*; 0,23009 *g* ZnO, bezw. 0,2755 *g* ZnS; $1{,}414 \cdot 10^{-2}$ normal an Zink; kein Säure- und Salzzusatz

Versuch Nr.	Einleitungsdauer Min.	Temperatur der Lösung °C	Ausbeute %
1	4	20	53,85
2	6	20	47,55
3	6	100—85	51,76
(4	10	100 konstant	35,59)
5	15	20	93,25
6	15	100—70	98,84
7	30	20	100,13
8	30	100—62	100,15

b) Abhängigkeit der Fällung aus neutraler Lösung von der Konzentration der Endsäure bei konstanter Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe sind aus Tab. 5 und Abb. 2 (S. 20) zu ersehen. In der Abbildung ist als wesentlicher, stark reaktions-

[1]) a. a. O.; vergl. S. 16.
[2]) s. S. 14.

verzögernder Faktor die Endsäurenormalität gegen die Ausbeute in Prozent angegeben. Unter Endsäure wird dabei die am Schluß der Einleitung vorhandene Säurekonzentration verstanden. Sie wird aus der gefällten Menge Zink errechnet. Die höchste Konzentration an Zink und damit auch an Endsäure, bei der noch eine quantitative Ausfällung in 45 Minuten erfolgt, ist etwa $3 \cdot 10^{-2}$ normal, entsprechend 0,3923 *g* Zink und 0,5846 *g* Zinksulfid in 400 *ccm*. Das ist eine für die quantitative Analyse völlig genügende Menge. Extrapoliert man die Kurve, so erhält man den Wert der Säurekonzentration, bei dem bei

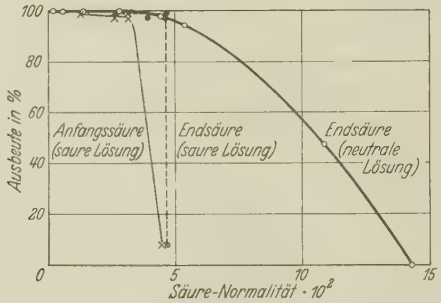


Abb. 2.
Abhängigkeit der Fällung aus neutraler und saurer Lösung von der Säurekonzentration.

Anwesenheit gefällten Zinksulfids als Katalysator eine Fällung in ¾ Stunden nicht mehr zu erreichen ist. Es ergibt sich eine Säurekonzentration von etwa 0,14 normal.

Tabelle 5.
Abhängigkeit der Fällung aus neutraler Lösung, bei konstanter Einleitungsdauer von H_2S (45 Min.), von der Endsäure.

Versuch Nr.	Normal an $ZnSO_4$ vor der Fällung	Normal an H_2SO_4 nach der Fällung	Mittel	Ausbeute %	Mittel %
1	$5{,}655 \cdot 10^{-4}$	$5{,}655 \cdot 10^{-4}$	$5{,}655 \cdot 10^{-4}$	100	100
2	„	„		„	
3	$8{,}482 \cdot 10^{-4}$	$8{,}482 \cdot 10^{-4}$	$8{,}482 \cdot 10^{-4}$	„	100
4	„	„		„	
5	$1{,}414 \cdot 10^{-3}$	$1{,}414 \cdot 10^{-3}$	$1{,}414 \cdot 10^{-3}$	„	100
6	„	„		„	
7	„	„		„	
8	$5{,}665 \cdot 10^{-3}$	$5{,}665 \cdot 10^{-3}$	$5{,}665 \cdot 10^{-3}$	„	100
9	„	„		„	

Versuch Nr.	Normal an $ZnSO_4$ vor der Fällung	Normal an H_2SO_4 nach der Fällung	Mittel	Ausbeute %	Mittel %
10	$1{,}414 \cdot 10^{-2}$	$1{,}414 \cdot 10^{-2}$	$1{,}414 \cdot 10^{-2}$	100	100
11	„	„		„	
12	$2{,}827 \cdot 10^{-2}$	$2{,}827 \cdot 10^{-2}$	$2{,}827 \cdot 10^{-2}$	„	100
13	„	„		„	
14	$4{,}524 \cdot 10^{-2}$	$4{,}495 \cdot 10^{-2}$	$4{,}436 \cdot 10^{-2}$	99,4	98,1
15	„	$4{,}470 \cdot 10^{-2}$		98,8	
16	„	$4{,}403 \cdot 10^{-2}$		97,3	
17	„	$4{,}374 \cdot 10^{-2}$		96,7	
18	$5{,}655 \cdot 10^{-2}$	$5{,}631 \cdot 10^{-2}$	$5{,}349 \cdot 10^{-2}$	99,6	94,6
19	„	$5{,}066 \cdot 10^{-2}$		89,6	
20	$2{,}262 \cdot 10^{-1}$	$1{,}195 \cdot 10^{-1}$	$1{,}085 \cdot 10^{-1}$	52,9	48,0
21	„	$0{,}9595 \cdot 10^{-1}$		42,4	
22	„	$1{,}100 \cdot 10^{-1}$		48,6	

c) *Abhängigkeit der Fällung aus saurer Lösung von der Konzentration der Anfangssäure bei gleicher Zinkmenge und gleicher Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff.*

Diese Versuchsreihe wurde ausgeführt mit je 25 *ccm* Zinksulfatlösung[1]), die auf 400 *ccm* verdünnt wurden, nachdem vorher mit 0,5165 n-Schwefelsäure in bestimmten Mengen angesäuert worden war. Die Lösung war dann $1{,}414 \cdot 10^{-2}$ n an Zink und entsprach einem Gehalt von 0,2755 *g* ZnS, entsprechend 0,23009 *g* ZnO. Die Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff betrug bei allen Versuchen 45 Minuten. Die Ergebnisse geben Tab. 6 und Abb. 2 wieder.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Fällung aus saurer Lösung von der Anfangssäure.

Versuch Nr.	Normal an zugesetzter Säure $x \cdot 10^{-2}$	Normal an freigewordener[2]) Säure $x \cdot 10^{-2}$	Normal an Endsäure $x \cdot 10^{-2}$	Ausbeute %
1	1,291	1,403	2,694	99,2
2	2,583	1,378	3,960	97,4
3	3,228	1,370	4,598	96,9
4	4,519	0,1155	4,635	8,2
5	3,228	1,409	4,637	99,6
6	6,456	—	6,456	—
7	9,684	—	9,684	—

[1]) s. S. 14.

[2]) Berechnet aus dem gefällten Zinksulfid.

Man sieht aus der Abbildung, daß schon ein sehr geringer, anfänglich vorhandener Betrag an Säure (0,013 n) genügt, um die quantitative Fällung unsicher zu machen. Bei geringen Anfangssäurekonzentrationen ist jedoch die Differenz zwischen dem Anfangs- und Endsäuregehalt, die dem ausgefällten Sulfid entspricht, noch verhältnismäßig groß. Mit steigendem Säuregehalt wird diese Differenz plötzlich sehr klein und bei einem Anfangssäuregehalt von etwa 0,05 n ist überhaupt in ¾ Stunden keine Ausfällung mehr möglich. Dadurch wird die außerordentlich stark verzögernde Wirkung der Wasserstoff-Ionen klar. Interessant ist auch ein Vergleich der beiden scheinbaren Gleichgewichtszustände, die entstehen, wenn man einerseits aus zunächst neutraler Lösung und andererseits, wie eben besprochen, aus anfangs saurer Lösung fällt. Wenn man aus anfangs neutraler Lösung fällt, so erreicht man bei einer Endsäurenormalität von 0,1 noch eine 50—60%ige Ausfällung (vergl. Abb. 2), während bei der Fällung aus saurer Lösung, nach der Kurve zu schließen, bei einer Anfangsnormalität von 0,05 überhaupt nichts mehr ausfällt. Der Grund für diese große Verschiedenheit liegt darin, daß bei der Fällung aus neutraler Lösung zunächst die reaktionsverzögernden Wasserstoff-Ionen nur in geringer Konzentration vorhanden sind, während sofort stark reaktionsbeschleunigendes Zinksulfid entsteht.

Für die praktische Analyse sind aus diesen Versuchsergebnissen folgende Schlüsse zu ziehen. Muß man aus irgendeinem Grund Zink aus stärker saurer Lösung abscheiden, wie das z. B. bei der hier behandelten Trennung von Aluminium und Zink der Fall ist, so führt die alte Schneidersche Methode nicht zum Ziel. Man muß vielmehr nach Mitteln suchen, die die quantitative Fällung aus stärker saurer Lösung zulassen. Wir werden solch ein Mittel im Ammoniumsulfat kennenlernen. Weiter wird lebhaftes Rühren während der Fällung günstig wirken, da die Lösung dann möglichst innig mit dem reaktionsbeschleunigenden Katalysator, dem Zinksulfid, in Berührung kommt. Diese Momente sind auch bei der oben gegebenen Vorschrift für die Einzelfällung berücksichtigt worden. Insbesondere wurde Methylorange [$p_T = 4{,}0$[1])] als Indikator gewählt, um einerseits [H^+] möglichst klein zu machen, andererseits auch die Ausfällung nicht zu weit entfernt von dem günstigsten Fällungsgebiet, $p_H = 2$ bis $p_H = 3$, vorzunehmen.

d) Der Einfluß des Zusatzes von Filtrierpapiertabletten auf die Fällung aus saurer Lösung.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den unter c) angeführten Versuchen. Die Versuchsergebnisse bringen Tab. 7

[1]) p_T bedeutet den „Titrierexponenten"; vergl. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl., S. 106 (1926).

und Abb. 3. In der letzteren sind die schraffierten Gebiete jeweils von den Kurven der Anfangs- und Endsäurekonzentrationen begrenzt. Die schraffierten Gebiete stellen also die Fällungsgebiete dar.

Tabelle 7.

Die Fällung aus saurer Lösung unter Zusatz von Filtrierpapiertabletten.

Versuch Nr.	Filtrierpapiertabletten	Normal an zugesetzter Säure $x.10^{-2}$	Normal an freigewordener[1]) Säure $x.10^{-2}$	Normal an Endsäure $x.10^{-2}$	Ausbeute %
1	$^1/_2$	4,519	1,409	5,928	99,7
2	$^1/_2$	6,456	0,627	7,083	44,3
3	$^1/_3$	9,684	0,352	10,04	24,9

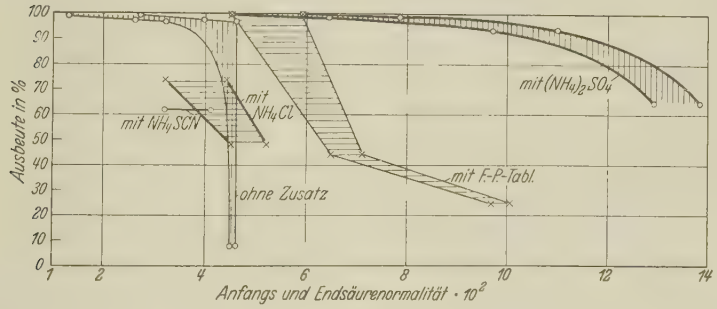


Abb. 3.

Die Wirkung von Filtrierpapier und Neutralsalzen in saurer Lösung.

Aus der Abbildung ersieht man, besonders im Vergleich mit der Fällung aus saurer Lösung ohne Zusatz, daß dem Filtrierpapierbrei tatsächlich eine erheblich reaktionsbeschleunigende Wirkung zukommt. Bei Anfangssäurekonzentrationen oberhalb $5 . 10^{-2}$ n, bei denen aus Lösungen ohne Zusatz überhaupt nichts mehr ausfällt, tritt noch eine beträchtliche Ausfällung ein. Aus 0,097 n-Lösung fallen noch etwa 25% aus. Dieser Wirkung des Filtrierpapierbreies ist in der Vorschrift für die Einzelfällung Rechnung getragen worden.

e) Der Einfluß des Zusatzes von Ammoniumsalzen auf die Fällung aus saurer Lösung.

Untersucht wurde die Wirkung von Ammoniumrhodanid, Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat. Die allgemeinen Versuchsbedingungen waren der Vergleichsmöglichkeiten wegen gleich den in den vorigen Abschnitten eingehaltenen Bedingungen. Der Zusatz von Ammoniumsalzen geschah durch Entnahme von ihren bei 20° gesättigten Lösungen. Die

[1]) Berechnet aus dem gefällten Zinksulfid.

Löslichkeit von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid entnahmen wir A. Thiel[1]), während wir die Löslichkeit von Ammoniumrhodanid selbst bestimmten.

$(NH_4)_2SO_4$ ges. $20^0 = 4{,}06$ Mol/l
NH_4Cl „ $20^0 = 5{,}45$ Mol/l
NH_4SCN „ $20^0 = 9{,}31$ Mol/l.

Die Tab. 8, 9, 10 und 11 und die Abb. 3 bringen die Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde das alte Zimmermannsche Verfahren[2]) einer Nachprüfung unterzogen. Tab. 8 und Abb. 3 geben die Versuche, von denen nur einige wenige angegeben sind, wieder. Es kam uns hauptsächlich darauf an, die Wirkung des Ammoniumrhodanids und auch der übrigen Salze in Lösungen bestimmter Acidität kennenzulernen, da die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, wie später noch deutlicher werden wird, das überragend regulierende Prinzip der Zinksulfidfällung ist. Man sieht aus der Tabelle und der Abbildung, daß von allen hier betrachteten Verfahren die Fällung aus ammoniumrhodanidhaltiger Lösung das ungünstigste ist. Es arbeitet noch wesentlich ungünstiger als die Fällung aus schwefelsaurer Lösung ohne Zusatz von Salzen. Aus einer ammoniumrhodanidhaltigen Lösung, die $3{,}228 \cdot 10^{-2}$ normal an Schwefelsäure war, fiel beispielsweise nach 45 Minuten überhaupt noch kein Niederschlag aus. Erst später bildete sich ein Niederschlag und, nachdem die Lösung 2 Stunden gestanden hatte, ergab sich eine Ausbeute von 62,2%. Aus schwefelsaurer Lösung von derselben Anfangsnormalität fielen in 45 Minuten noch etwa 97—99% aus. Dies Ergebnis steht in gewissem Gegensatz zu den Erfahrungen anderer Autoren. Worauf dieser Gegensatz zurückzuführen ist, soll im nächsten Abschnitt besprochen werden, in dem die Ergebnisse früherer Autoren mit den hier erzielten Ergebnissen verglichen werden sollen. Eine „spezifisch aussalzende Wirkung" des Ammoniumrhodanids kommt jedenfalls nicht in Frage. Für die Anwendung bei der Analyse ist Ammoniumrhodanid daher nicht geeignet.

Tabelle 8.
Die Fällung aus saurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumrhodanid.

Versuch Nr.	NH_4SCN $g/100$ ccm	Molar an NH_4SCN	Normal an zugesetzter Säure $x.10^{-2}$	Normal an freigewordener Säure $x.10^{-2}$	Normal an Endsäure $x.10^{-2}$	Ausbeute %
1	1,8	0,23	3,228	0,879	4,107	62,2*)
2	1,8	0,23	4,520	0,879	4,520	—
3	1,8	0,23	6,456	0,879	6,456	—

*) Nach 45 Min. kein Niederschlag, nach 2stünd. Stehen filtriert.

[1]) Logarithmische Rechentafeln, 35.—40. Aufl. (1929).
[2]) a. a. O.: vergl. S. 8.

Tabelle 9.

Die Fällung aus saurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumchlorid[1]).

Versuch Nr.	NH_4Cl $g/100\ ccm$	Molar an NH_4Cl	Normal an zugesetzter Säure $x.10^{-2}$	Normal an freigewordener Säure $x.10^{-2}$	Normal an Endsäure $x.10^{-2}$	Ausbeute %
1	1,17	0,219	3,228	1,188	4,416	84,0
2	1,17	0,219	4,520	0,687	5,207	48,6
3	1,17	0,219	6,456	—	6,456	—

Tabelle 10.

Die Fällung aus saurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat.

Versuch Nr.	$(NH_4)_2SO_4$ $g/100\ ccm$	Molar an $(NH_4)_2SO_4$	Normal an zugesetzter Säure $x.10^{-2}$	Normal an freigewordener Säure $x.10^{-2}$	Normal an Endsäure $x.10^{-2}$	Ausbeute %
1	2,68	0,203	2,433	1,414	3,847	100
2	3,35	0,254	4,520	1,414	5,934	100
3	3,35	0,254	6,456	1,396	7,852	98,7
4	3,35	0,254	9,684	1,330	11,01	94,1
5	3,35	0,254	12,91	0,928	13,84	65,6
6	6,71	0,508	6,081	1,414	7,495	100
7	6,71	0,508	8,514	1,406	9,920	99,5
8	6,71	0,508	12,16	0,730	12,89	51,7

Besser als Ammoniumrhodanid wirkt Ammoniumchlorid, wenn es auch bei geringer Säurekonzentration schlechter zu wirken scheint als die Fällung aus schwefelsaurer Lösung ohne Zusatz.

In diesem Zusammenhang sei auch auf Untersuchungen von L. Dede[2]) hingewiesen. Dede untersuchte die Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff aus Lösungen, die sehr viel Natriumchlorid enthielten. Er stellte fest, daß in sauren Lösungen eine außerordentlich starke Behinderung der Fällung eintrat, in alkalischen Lösungen eine sehr viel weniger starke. Und zwar scheint diese Fällungsbehinderung durch Neutralsalze eine allgemeine Eigenschaft der Schwermetallsulfide zu sein.

[1]) Auch aus Zinkchloridlösungen, die mit Salzsäure gegen Methylorange eben sauer gemacht, also fast neutral waren, und die etwa 2 *g* Ammoniumchlorid in 100 *ccm* enthielten, ergaben sich in einer größeren Zahl von Versuchen unter ähnlichen Bedingungen schon Fehlbeträge bis zu etwa 5%, während aus sonst gleichen, salzfreien Lösungen noch quantitative Ausfällung erreicht wurde.

[2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 2248 (1928); vergl. diese Ztschrft. **93**, 462 (1933); vergl. auch W. Biltz, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3393 (1922); vergl. diese Ztschrft. **69**, 295 (1926).

Im Gegensatz zu Ammoniumchlorid und Ammoniumrhodanid befördert das Ammoniumsulfat die Ausfällung sehr stark, wie aus Tab. 10 und Abb. 3 (S. 23) hervorgeht. In Abb. 3 ist nur die Kurve für die Fällung aus 0,254 m-Ammoniumsulfatlösung angegeben. Ist die Lösung doppelt so konzentriert, so tritt bei geringer Anfangssäurekonzentration eine Verbesserung, bei großer Anfangssäurekonzentration eine geringe Verschlechterung der Ausfällung ein. Setzt man zu der ammoniumsulfathaltigen Lösung Filtrierpapiertabletten, so ist ihr Einfluß gegenüber der vorherrschenden Wirkung des Ammoniumsulfats nicht mehr zu erkennen, wie Tab. 11 zeigt.

Tabelle 11.

Die Fällung aus saurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumsulfat und $^1/_3$ Filtrierpapiertablette.

Versuch Nr.	$(NH_4)_2SO_4$ g/100 ccm	Molar an $(NH_4)_2SO_4$	Normal an zugesetzter Säure $x.10^{-2}$	Normal an freigewordener Säure $x.10^{-2}$	Normal an Endsäure $x.10^{-2}$	Ausbeute %
1	3,35	0,254	6,081	1,414	7,495	100
2	3,35	0,254	12,16	0,965	13,13	68,2

Die Erklärung für die fällungsfördernde Wirkung des Ammoniumsulfats scheint mir in folgendem zu liegen. Fällt man das Zink aus der sulfathaltigen Lösung, so wird Schwefelsäure frei, die größtenteils in $H^{\cdot}$ und HSO_4' dissoziiert ist. Die Wasserstoff-Ionen treten mit den überschüssigen SO_4-Ionen zu HSO_4' zusammen, da die Konstante für die Dissoziation der Schwefelsäure in zweiter Stufe bekanntlich nur der für eine mittelstarke Säure entspricht. ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$; K_1 für Phosphorsäure $= 1{,}1 \cdot 10^{-2}$.)

$$H^{\cdot} + SO_4'' \rightleftarrows HSO_4'.$$

Die Dissoziation in zweiter Stufe muß also durch Neutralsalze stark beeinflußbar sein. Das heißt für unseren Fall, daß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch den Zusatz von Ammoniumsulfat stark herabgesetzt wird. Die Wirkung des Ammoniumsulfats läßt sich daher in Zusammenhang mit der Verringerung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bringen.

Es lag deshalb nahe, anzunehmen, daß die Wirkung der Neutralsalze allgemein auf einer Beeinflussung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration beruhe. Das bedeutet also im vorliegenden Fall, daß, wenn die Neutralsalze fällungsfördernd wirken, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration durch sie herabgesetzt wird, während sie im Fall der Fällungsbehinderung heraufgesetzt werden müßte. Um diese Annahme zu prüfen, wurden einige p_H-Messungen ausgeführt, die nachfolgend zusammengestellt sind.

Zusammenstellung der p_H-Messungen.

Versuch Nr.	Normalität der Lösungen	Temperatur der Lösungen °C	p_H
1	$ZnCl_2$ 1,9833 . 10^{-2} n	25	2,28
2	$ZnCl_2$ „ $(NH_4)_2SO_4$ 0,605 n . .	23	3,01
3	$ZnCl_2$ „ $(NH_4)_2SO_4$ 6,05 n . .	23	3,30
4	$(NH_4)_2SO_4$ 0,605 n . .	23	4,78
5	$(NH_4)_2SO_4$ 6,05 n . .	22	4,94
6	H_2SO_4 0,5372 n .	22	0,578
7	$(NH_4)_2SO_4$ 0,605 n H_2SO_4 0,5372 n .	22	0,979
8	$ZnCl_2$ 1,9833 . 10^{-2} n NH_4Cl 0,748 n . .	24	2,35
9	$ZnCl_2$ „ NH_4Cl 3,74 n . .	23	2,00
10	NH_4Cl 0,748 n . .	22	4,97
11	NH_4Cl 3,74 n . .	23	4,56
12	$ZnCl_2$ „ NH_4SCN 0,233 n . .	22	4,1—3,9
13	$ZnCl_2$ „ NH_4SCN 0,931 n . .	22	4,8—5,1
14	$ZnCl_2$ „ NH_4SCN 0,233 n		
	H_2SO_4 0,0479 n .	22	3,4—3,0
15	H_2SO_4 0,0479 n .	20	1,47
16	NH_4SCN 0,233 n . .	22	5,2—5,4
17	NH_4SCN 0,931 n . .	22	5,7—6,2

Die Messungen wurden ausgeführt mit einer Chinhydron-Versuchselektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode nach dem Kompensationsverfahren (vergl. S. 33). Es wurde eine schwach salzsaure Zinkchloridlösung verwendet, die an Zink stets 1,9833 . 10^{-2} n war. Alle Lösungen wurden in einem geeichten 100 *ccm*-Kolben hergestellt.

Aus den Versuchen 1—7 geht hervor, daß die Acidität der Zinkchloridlösungen durch den Ammoniumsulfatzusatz stark herabgesetzt wird. Die Acidität der Ammoniumsalzlösungen braucht nicht in Rechnung gestellt zu werden. Die Versuche 8—11 zeigen, daß ein geringer Zusatz von Ammoniumchlorid nur unwesentliche Änderungen des p_H-Werts hervorrief, daß dagegen größere Zusätze die aktive Acidität nicht unwesentlich erhöhten. Es ist aber zu berücksichtigen, daß diese Versuche mit Lösungen ausgeführt wurden, die nicht, wie die Versuche in Tab. 9, freie Schwefelsäure enthielten. Durch Zusatz von Ammoniumrhodanid scheint nach den Versuchen 12—17 die Wasserstoff-Ionen-Konzentration stark herabgesetzt zu werden. Jedoch muß dazu bemerkt werden, daß bei diesen letztgenannten Versuchen konstante Potentiale nicht zu erzielen waren. Die Frage, weshalb für das Ammoniumrhodanid unter den von mir untersuchten Bedingungen sich eine fällungsverzögernde Wirkung ergab, obgleich man nach dem Ergebnis der Potential-

messungen das Gegenteil erwarten sollte, wenn man nicht annimmt, daß außer dem Einfluß auf die Wasserstoff-Ionen-Konzentration auch noch andere Wirkungen der Neutralsalze eine Rolle spielen, soll in Zukunft noch mehr geprüft werden. Jedenfalls ist in diesem Zusammenhang die Tatsache nicht ohne Interesse, daß im Gegensatz zu mir andere Autoren (vergl. S. 32) nicht eine fällungsverzögernde, sondern eine fällungsfördernde Wirkung des Ammoniumrhodanids gefunden haben. Die Verhältnisse beim Zusatz dieses Salzes scheinen also nicht sehr einfach zu liegen.

Für die analytische Praxis ist aus diesen Untersuchungen folgendes zu entnehmen. Ammoniumrhodanid und Ammoniumchlorid sind als Zusatz ungeeignet. Falls die Lösungen viel Chloride enthalten, werden sie daher am zweckmäßigsten, wie oben in der Einzelbestimmungsvorschrift angegeben, in Sulfate übergeführt. Die schädliche Wirkung eines geringen Chloridgehalts wird jedoch durch den Zusatz von Ammoniumsulfat aufgehoben. Ammoniumsulfat ist sehr wirksam. Es wurde eine Konzentration von 4 *g*/100 *ccm* gewählt. Zu hoch darf die Konzentration nicht gewählt werden, da andernfalls Komplikationen bei der Aluminiumfällung zu befürchten sind. Soll eine quantitative Ausfällung aus ammoniumsulfathaltiger Lösung gesichert sein, so darf die Normalität der Endsäure $7 \cdot 10^{-2}$ n nicht wesentlich übersteigen, wie aus den Untersuchungen hervorgeht. Bei der quantitativen Fällung aus der Lösung des neutralen Sulfats ohne Zusatz durfte die Normalität nur etwa $3 \cdot 10^{-2}$ betragen[1]). Ein Endsäuregehalt von $7 \cdot 10^{-2}$ n entspricht 0,9153 *g* Zink und 1,3642 *g* Zinksulfid in 400 *ccm*. Dabei ist vorausgesetzt, daß man aus neutraler Lösung fällt. In Wirklichkeit ist die Fällung aus neutraler Lösung noch etwas günstiger als aus schwach saurer, da in diesem Fall die größte Menge von dem positiven Katalysator, dem Zinksulfid, vorhanden ist. Man sieht, wie außerordentlich die Sicherheit der Zinkfällung mit dem Ammoniumsulfatzusatz zunimmt. Praktisch wird das Zink jedoch meistens aus schwach saurer Lösung gefällt. Bei der Einzelbestimmung des Zinks ist angegeben worden,

[1]) Wenn man die maximale Säurekonzentration am Ende der Fällung, bei der aus neutraler Zinksulfatlösung ohne Ammoniumsulfatzusatz noch eine quantitative Ausfällung möglich ist, zu $3 \cdot 10^{-2}$ annimmt (vergl. Abb. 2), so errechnet sich hierfür eine Wasserstoff-Ionen-Konzentration von $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ ($p_H = 1{,}66$), während, wenn man die maximale Säurekonzentration am Ende der Fällung, bei der aus neutraler Zinksulfatlösung, die 0,254 molar an Ammoniumsulfat ist, noch eine quantitative Ausfällung möglich ist, zu $7 \cdot 10^{-2}$ annimmt (vergl. Abb. 3), sich eine Wasserstoff-Ionen-Konzentration von $0{,}57 \cdot 10^{-2}$ ($p_H = 2{,}24$) ergibt. Die beiden p-H-Werte differieren also nur um etwa 0,6. Das ist ein Beweis dafür, daß das Ammoniumsulfat lediglich durch Herabsetzung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration fällungsfördernd wirkt.

daß die Lösung gegen Methylorange eben sauer sein soll ($p_H = 4$). Bei der Trennung des Zinks vom Aluminium muß die Lösung gegen Tropäolin 00 eben sauer sein ($p_H = 2{,}8$). Diese Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen würden an sich gegen eine mögliche Endsäurekonzentration von $7 \cdot 10^{-2}$ nicht ins Gewicht fallen. Der Säuregehalt ist jedoch wegen der Neutralsalzwirkung erheblich höher. Daher kann man, weniger bei der Einzelfällung als bei der Abtrennung des Zinks, nicht ganz die oben angegebene Menge Zinksulfid ausfällen. Bei der Einzelfällung ist die Anfangssäurenormalität praktisch belanglos, während bei eben sichtbarer Veränderung des Tropäolin 00 in der ammoniumsulfathaltigen Lösung (*4 g/100 ccm*) die Säurenormalität etwa $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ ist. Bei der Abtrennung des Zinks vom Aluminium darf die Lösung also höchstens etwa $6 \cdot 10^{-2}$ n an Zink sein. Aus praktisch analytischen Gründen ist es jedoch zweckmäßig, bei der Einzelbestimmung und der Abtrennung des Zinks so zu verfahren, daß man nicht mehr als etwa 0,5 *g* Zink/400 *ccm*, entsprechend etwa 0,75 *g* Zinksulfid, hat.

Eine wichtige Schlußfolgerung ergibt sich noch für die Abtrennung des Zinks von der Schwefelwasserstoffgruppe mittels Schwefelwasserstoffs in saurer Lösung. Enthält die Lösung ausschließlich Sulfate in größeren Mengen, so ist ein Mitausfallen des Zinks zu befürchten. Man wird daher in diesem Fall etwas stärker mit Schwefelsäure ansäuern, bezw. die Fällung wiederholen. Entfernung der Sulfate wäre unzweckmäßig, da sie später bei der Fällung des Zinks die besten Dienste leisten.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung der Zinkfällung sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Daten sich auf Versuchsreihen beziehen, deren allgemeine Versuchsbedingungen gleich waren.

Tabelle 12.

Zusatz	Normalität der Säure, bei der quantitative Fällung noch möglich ist, Anfangssäure	Endsäure	Normalität der Säure, bei der keine Fällung mehr möglich ist,
Neutrale Lösung ohne Zusatz	—	0,03	0,14 (extrapol.)
H_2SO_4	$<0{,}013$	—	0,05
NH_4SCN 0,23 molar	—	—	$<0{,}032$
NH_4Cl 0,219 molar	—	—	$<0{,}06$
$(NH_4)_2SO_4$ 0,254 molar + Filtrierpapier	0,06	0,075	—

f) Vergleich mit früheren Arbeiten.

Ein Vergleich der von mir erhaltenen Ergebnisse mit denen früherer Arbeiten wird dadurch erschwert, daß in den älteren Arbeiten gewöhnlich

nicht alle Versuchsbedingungen angegeben sind, deren Kenntnis für einen solchen Vergleich notwendig wäre. Besonders ist die so wichtige Wasserstoff-Ionen-Konzentration meist nicht genau genug bekannt. Häufig ist nur gesagt: „Man mache schwach sauer" oder „gebe einige Tropfen Säure hinzu" usw. Auch über den keineswegs nebensächlichen Neutralsalzgehalt finden sich meistens nur qualitative Angaben.

Dies gilt z. B. für die Methode von Smith und Brunner[1]). Dagegen fällen Fales und Ware[2]) das Zink aus einer ameisen-, bezw. citronensauren Lösung (p_H 2 bis 3), die Ammoniumformiat, Ammoniumcitrat und Ammoniumsulfat in ganz bestimmten Verhältnissen enthält. In 400 *ccm* sollen etwa 0,4 *g* Zn enthalten sein. Die nach dieser Methode fällbare Menge entspricht also etwa der Sulfidmenge, die aus neutraler Sulfatlösung ohne jeden Zusatz unter unseren Bedingungen fällbar ist.

Hier interessiert jedoch besonders ein Vergleich mit den Methoden, die das Zink aus mineralsaurer Lösung fällen. L. Schneider[3]), der das Zink aus neutraler oder aus schwach schwefelsaurer Lösung fällt, gibt an, daß 1 *g* Zink entsprechend 1,49 *g* Zinksulfid aus 500 *ccm* noch quantitativ zu fällen ist. Wir konnten aus neutraler Sulfatlösung nur etwa die Hälfte quantitativ fällen, dagegen aus ammoniumsulfathaltiger Lösung etwa 14% mehr als Schneider. Die Angaben Schneiders beziehen sich sicher nicht auf die Fällung aus neutralsalzfreier Lösung. Er hatte offenbar manchmal in seinen Lösungen infolge Neutralisation größerer Mengen Schwefelsäure viel Ammoniumsulfat, was von ihm nicht beachtet wurde.

G. Weiß[4]) hat die Fällung des Zinks aus neutraler Zinksulfatlösung und aus mit Schwefelsäure angesäuerter Zinksulfatlösung untersucht. Er stellt fest, daß unter seinen Versuchsbedingungen (1 Stunde H_2S-Einleiten bei Zimmertemperatur) die Lösung bei quantitativer Fällung 0,1 n an Zink sein kann und außerdem noch 0,01 n an Schwefelsäure. Wenn man von den allerdings ziemlich andersartigen Versuchsbedingungen absieht, sind diese Werte im Vergleich zu unseren eigenen Versuchen zu hoch. Nach unseren Untersuchungen darf die Lösung höchstens 0,03 n an Zink sein, der anfängliche Säuregehalt erniedrigt diesen Wert noch. Übrigens haben schon Fales und Ware[5]) Bedenken gegen die Methode von Weiß geäußert.

Nach W. D. Treadwell[6]) läßt sich Zink noch quantitativ aus einer Lösung fällen, die anfänglich 0,03—0,05 n an Schwefelsäure ist. Das

[1]) a. a. O. s. S. 6.
[2]) a. a. O. s. S. 7.
[3]) a. a. O. s. S. 8.
[4]) Über die quantitative Bestimmung und Trennung von Zink und Nickel, Dissertation, München 1906.
[5]) a. a. O. s. S. 7.
[6]) Chem. Ztg. **38**, 1232 (1914); vergl. diese Ztschrft. **54**, 568 (1915).

wäre nach unseren Messungen eine viel zu hohe Säurekonzentration. Bei genauerer Prüfung der Versuchsbedingungen findet man jedoch, daß die Lösung von früheren Operationen her sehr stark sulfathaltig ist, worauf zweifellos dieser hohe Wert zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung letzterer Tatsache stimmen Treadwells Versuche mit dem Ergebnis unserer Ammoniumsulfat-Methode überein.

J. Majdel[1]) fällt das Zink aus schwefelsaurer Lösung, die 1 *g* $(NH_4)_2SO_4$/100 *ccm* enthält. Er gibt an, daß eine optimale Säurekonzentration (0,0125 n) existiert, oberhalb und unterhalb der die Ausfällung nicht mehr quantitativ sein soll. Wir haben diese Beobachtung nicht gemacht, auch Fales und Ware[2]), die ihre Untersuchungen über den p_H-Bereich 1—4 ausdehnten, haben nicht festgestellt, daß unterhalb einer bestimmten Säurekonzentration die Fällung nicht mehr quantitativ ist. Nach Majdels Verfahren lassen sich etwa 70 *mg* Zink/100 *ccm* fällen, d. i. bedeutend weniger als nach unserer Ammoniumsulfat-Methode.

Interessant ist weiter eine häufige Angabe der Literatur, daß Salzsäure bei der Fällung ungünstiger wirkt als Schwefelsäure[3]). Diese Tatsache ist nach obigem leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die aus dem Zinkchlorid freiwerdende Salzsäure mehr Wasserstoff-Ionen liefert als die aus dem Zinksulfat freiwerdende Schwefelsäure. Bemerkenswert ist auch die Beobachtung von E. T. Allen und I. L. Crenshaw[4]), daß aus salzsauren Chloridlösungen keine krystallisierten Sulfide zu erhalten sind. Diese Beobachtung führen sie ebenfalls auf die hohe $H^{\cdot}$-Konzentration in solchen Lösungen zurück. J. Majdel[5]) gibt an, daß die Lösung frei von Ammoniumchlorid sein soll, weil sich sonst aus dem Zinksulfid beim Glühen flüchtiges Zinkchlorid bilde. Mir scheint es wahrscheinlicher zu sein, daß der Verlust dadurch entsteht, daß aus der ammoniumchloridhaltigen Lösung nicht alles Zink ausfällt.

Das Zimmermannsche Verfahren[6]) zur Trennung des Zinks von den übrigen zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe in der Modifikation von F. P. Treadwell (Lehrbuch) schreibt eine etwa 0,01—0,015 n- salzsaure Lösung vor, die etwa 2,2 *g* Ammoniumrhodanid/100 *ccm* enthält. Nach meinen im voraufgehenden beschriebenen Versuchen wirkt ein Zusatz von Ammoniumrhodanid sehr ungünstig, besonders, wenn die Lösung stark sauer ist, was leicht eintritt, wenn größere Mengen Zink gefällt werden. Eine quantitative Fällung auf

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 204 (1929).

[2]) a. a. O. s. S. 7.

[3]) Vergl. z. B. G. Weiß, a. a. O. s. S. 30; W. D. Treadwell u. K. S. Guiterman, diese Ztschrft. **52**, 461 (1913), Anm. 2; St. Urbasch, Chem. Ztg. **46**, 101, 125 (1922); vergl. diese Ztschrft. **65**, 100 (1924/25).

[4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **90**, 128, 129 u. 148 (1915).

[5]) a. a. O.

[6]) a. a. O. s. S. 8.

Grund von Treadwells Vorschrift ist nur wegen der geringen Konzentration der Anfangssäure ausführbar, jedoch lassen sich so nur verhältnismäßig geringe Mengen quantitativ abscheiden. Eine aussalzende Wirkung des Ammoniumrhodanids ist nicht vorhanden. Man kann eine bedeutend größere Menge Zinksulfid abscheiden, wenn man aus der Lösung des neutralen Sulfats ohne jeden Salzzusatz fällt. Das Zimmermannsche Verfahren sollte daher in den Lehrbüchern der analytischen Chemie nicht mehr aufgeführt werden.

F. P. Treadwell gibt bei der Beschreibung seiner Aussalzmethode[1]) an, daß alle Ammonium- und Alkalisalze starker Säuren gleich gut aussalzend wirken. Wir dagegen haben beobachtet, daß Ammoniumrhodanid und Ammoniumchlorid in größeren Konzentrationen stark fällungshemmend wirken, Ammoniumsulfat aber die Fällung fördert. Die Versuchsresultate Treadwells sind wie bei der Zimmermannschen Methode so zu deuten, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Wirkung der zugesetzten Salze überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die spezifische Wirkung ist erst bei höheren Säurekonzentrationen als sie Treadwell benutzte zu erwarten.

Gerade das Gegenteil von Treadwell behauptet St. Urbasch[2]). Er sagt: Ammonium- und Alkalisalze starker Säuren wirken nicht nur nicht aussalzend, sondern das gerade Gegenteil ist der Fall, sie wirken fällungshemmend und lösend auf Schwefelzink ein. Bezüglich des Ammoniumrhodanids und Ammoniumchlorids hat Urbasch recht, wie wir oben sahen, nicht jedoch bezüglich des Ammoniumsulfats. Urbasch fällt das Zink noch bei erstaunlich hohen Konzentrationen quantitativ. Dies erklärt sich aus seinen Versuchsbedingungen. Er leitet nämlich bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde Schwefelwasserstoff ein, verschließt den Kolben luftdicht und läßt 10 Stunden kalt stehen. Aus 500 *ccm* wurden noch 3 *g* Zink, die in Form von neutralem Zinksulfat vorhanden waren, quantitativ gefällt. Die Fällung aus einer Lösung von neutralem Zinkchlorid war noch vollständig, wenn dieselbe in 500 *ccm* 1,5 *g* Zink enthielt. Hier zeigt sich also wieder die ungünstige Wirkung der freiwerdenden Salzsäure.

3. Potentiometrische Messungen.

Zur Deutung des so verschiedenartigen Einflusses der Ammoniumsalze auf die Zinkfällung konnte man auch an eine Wirkung von komplexen Zink-Ionen denken. Gegen diese Auffassung spricht allerdings von vornherein der experimentelle Befund, daß von einer spezifischen Salzwirkung erst in stärker sauren Lösungen geredet werden kann, während in ganz schwach saurer Lösung von einer spezifischen Wirkung

[1]) a. a. O. s. S. 8.
[2]) a. a. O. s. S. 31, Anm. 3.

eines nicht allzu erheblichen Salzzusatzes nichts zu merken ist. Immerhin beansprucht diese Frage ein gewisses Interesse. Die Konzentration der Zink-Ionen in einer 0,1 n-Zinksulfatlösung wurde daher bei Gegenwart verschiedener Mengen der betreffenden Ammoniumsalze elektrometrisch bestimmt. Zur Messung diente eine amalgamierte Zinkelektrode, die gegen eine gesättigte Kalomelelektrode geschaltet war. Als Verbindungsflüssigkeit der beiden Elektroden diente gesättigte Kaliumchloridlösung. Die Einzelelektroden waren durch Filtrierpapierstopfen von der Verbindungsflüssigkeit getrennt. Die Zinkelektrode gibt nur nach einer sorgfältigen Behandlung konstante Werte.

Die Herstellung der Zinkelektrode geschah folgendermaßen: Über einen Stab aus reinstem Zink wurde ein Gummischlauch gezogen, der dicht schließend in ein Glasrohr eingeklemmt war. Auf den Zinkstab wurde zwecks Herstellung eines guten Kontaktes etwas reinstes Quecksilber gegeben, in das ein Kupferdraht als Stromzuführung tauchte. Die Präparierung des Zinkstabes, die den Zweck der Herstellung eines reinen, gesättigten Amalgams hatte, geschah folgendermaßen: Der Stab wurde zunächst mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Darauf wurde er einen Tag in sorgfältig gereinigtes Quecksilber getaucht. Nach dieser Behandlung wurde die Elektrode einige Tage in destilliertem Wasser aufbewahrt, dann mit einem sauberen Lappen abgewischt und erneut in Quecksilber getaucht. Darauf stand sie eine Nacht in Zinksulfatlösung, um etwa noch vorhandene unedlere Metalle in Lösung zu bringen. Nach dieser Behandlung zeigte die Elektrode ein für unsere Zwecke genügend konstantes Potential.

Die Messungen geschahen nach dem Kompensationsverfahren. Als Brücke dienten zwei Präzisionswiderstände von je 11110 Ω[1]). Als Nullinstrument diente ein Capillarelektrometer. Bei allen Messungen wurde der Gesamtwiderstand des Akkumulatorenstromkreises konstant auf 11110 Ω gehalten. Messung und Berechnung gestalteten sich dadurch einfacher. Abgelesen wurde, nachdem sich eine konstante E M K eingestellt hatte. Um unsere Apparatur und die Vergleichselektrode zu prüfen, maßen wir die E M K der Kette Wasserstoffelektrode in Standardacetatlösung ($p_H = 4{,}62$)/gesättigte Kalomelelektrode bei 20°. Wir fanden gute Übereinstimmung mit dem von Thiel[2]) angegebenen Wert. Die E M K des Normalelements wurde zu 1,0183 V (20°) angesetzt.

Einerseits ist das Potential der Elektrode Zn/Zn$^{\cdot\cdot}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode

$$\varepsilon_h = \varepsilon_{oh} + 0{,}029 \log c,$$

wobei c die Zink-Ionen-Konzentration in Mol/l ist und das Normal-

[1]) Vergl. Schaltskizze, Abb. 4, S. 34.
[2]) a. a. O.

potential[1]) $\varepsilon_{oh} = -0{,}76$ V gesetzt werden soll. Andererseits ist

$$\varepsilon_h = \varepsilon_c + 249{,}1 \text{ m V},$$

worin ε_c der gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessene Wert ist. Weiter ist

$$\log c = \frac{\varepsilon_h + 0{,}76}{0{,}029}.$$

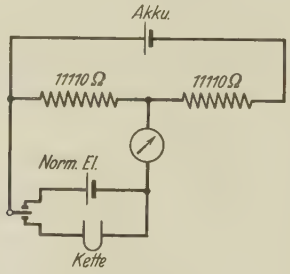


Abb. 4.
Schaltskizze.

Die Ergebnisse der elektrometrischen Messungen bringen die Abb. 5 und die Tab. 13, 14, 15.

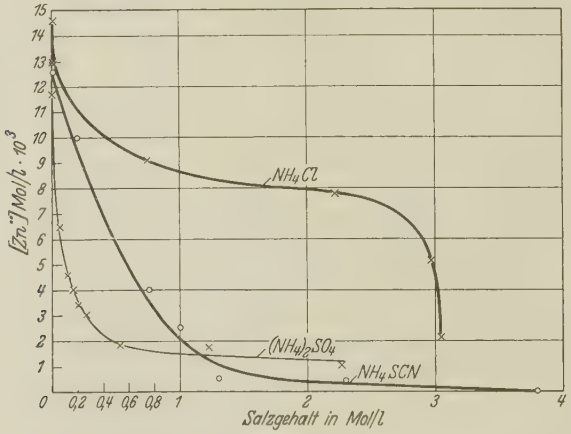


Abb. 5.
Zink-Ionen-Konzentration in 0,1 n-Lösung bei Gegenwart von Neutralsalzen.

R_n ist der Widerstand, der abgelesen wurde, wenn das Normalelement eingeschaltet war.

R_x ist der Widerstand, der abgelesen wurde, wenn die zu messende Kette eingeschaltet war.

[1]) Vergl. hierzu W. G. Horsch, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1787 (1919).

Tabelle 13.
Konzentration der Zink-Ionen in 0,1 n-Zinksulfatlösung + Ammoniumsulfat.

Ammoniumsulfat Mol/l	Ammoniumsulfat g/100 ccm	R_n Ω	R_x Ω	ε_h m V	x. 10^{-3} Mol/l
—	—	5462	5708	— 815,1	12,6
0,0531	0,702	5463	5753	— 823,3	6,57
0,106	1,40	5463	5777	— 827,7	4,63
0,159	2,11	5465	5788	— 829,4	4,05
0,213	2,81	5464	5798	— 831,4	3,44
0,266	3,51	5467	5808	— 832,7	3,11
0,531	7,02	5463	5839	— 839,3	1,84
1,22	16,1	5462	5840	— 839,7	1,79
2,27	29,9	5462	5876	— 846,4	1,05
—	—	5462	5713	— 816,0	11,7

Tabelle 14.
Konzentration der Zink-Ionen in 0,1 n-Zinksulfatlösung + Ammoniumrhodanid.

Ammoniumrhodanid Mol/l	Ammoniumrhodanid g/100 ccm	R_n Ω	R_x Ω	ε_h m V	x. 10^{-3} Mol/l
—	—	5463	5707	— 814,7	13,0
0,19	1,5	5463	5725	— 818,1	9,92
0,76	5,8	5463	5787	— 829,6	3,98
1,0	8,0	5462	5817	— 835,4	2,51
1,3	10	5465	5920	— 854	0,574
2,3	17	5462	5928	— 856,1	0,486
3,8	29	5462	6042	— 877,3	0,090
—	—	5464	5710	— 815,1	12,6

Tabelle 15.
Konzentration der Zink-Ionen in 0,1 n-Zinksulfatlösung + Ammoniumchlorid.

Ammoniumchlorid Mol/l	Ammoniumchlorid g/100 ccm	R_n Ω	R_x Ω	ε_h m V	x. 10^{-3} Mol/l
—	—	5463	5707	— 814,7	13,0
0,741	3,97	5464	5732	— 819,2	9,09
2,22	11,9	5463	5742	— 821,2	7,76
2,96	15,9	5463	5769	— 826,25	5,19
3,04	16,3	5463	5829	— 837,4	2,14
—	—	5466	5702	— 813,2	14,6

Aus der Abb. 5 (S. 34) ist folgendes zu ersehen: Vom Ammoniumsulfat bedingen schon verhältnismäßig geringe Zusätze eine starke Herabsetzung der Zink-Ionen-Konzentration. Beim Zusatz größerer Mengen

von Ammoniumsulfat sinkt die Zink-Ionen-Konzentration jedoch nicht so stark wie beim Zusatz von Ammoniumrhodanid. Das Verhalten des Ammoniumsulfats kann man durch die Annahme von komplexen Ionen, z. B. $[Zn(SO_4)_2]''$, erklären. Die Existenz der Verbindung $(NH_4)_2SO_4 . ZnSO_4$ in der Lösung ist von E. Rouyer[1]) durch Messung der Siedepunktserhöhung nachgewiesen worden.

Ammoniumrhodanid wirkt zunächst etwas schwächer komplexbildend als Ammoniumsulfat, später jedoch stärker. Es ist anzunehmen, daß bei Anwesenheit eines genügenden Überschusses von Rhodan-Ionen das Komplex-Ion $[Zn(SCN)_4]''$ gebildet wird. Das Doppelsalz

$$2\,NH_4SCN . Zn(SCN)_2$$

ist in festem Zustand bekannt.

Ammoniumchlorid bewirkt eine ähnlich starke Verringerung der Zink-Ionen-Konzentration erst bei Zusatz von erheblich größeren Mengen.

Die drei Ammoniumsalze wirken also in ganz verschiedenem Maß komplexbildend. Trotzdem ist in sehr schwach saurer Lösung von einer unterschiedlichen Wirkung experimentell nichts zu bemerken. Es kann also nicht die Zink-Ionen-Konzentration sein, die die Fällung so entscheidend beeinflußt. Aus den elektrometrischen Messungen ist dies bemerkenswerte Ergebnis zu entnehmen.

Die folgende Tab. 16 gibt die Zink-Ionen-Konzentrationen an, die bei analytisch von uns häufig angewendeten Salzkonzentrationen in neutraler Lösung herrschen. Die Tabelle zeigt, daß die ammoniumsulfathaltigen Lösungen die geringsten Zink-Ionen-Konzentrationen aufwiesen. Trotzdem ließ sich aus ihnen das Zink am besten fällen, wobei jedoch noch einmal ausdrücklich hervorgehoben werden muß, daß es sich dabei um eine Fällung aus saurer Lösung handelte und daß infolgedessen die Fälle nicht streng vergleichbar sind.

Tabelle 16.

Die Zink-Ionen-Konzentrationen in Abhängigkeit von analytisch häufig angewendeten Salzkonzentrationen.

Salz	Salzgehalt Mol/l	Salzgehalt g/100 ccm	$x . 10^{-3}$ Mol/l $\approx$
Ammoniumsulfat	0,203	2,68	3,4
„	0,254	3,35	3
„	0,508	6,71	2
Ammoniumrhodanid	0,23	1,8	9
Ammoniumchlorid	0,219	1,17	11

(Fortsetzung und Schluß der Arbeit folgen im nächsten Heft.)

[1]) Compt. rend. **183**, 46 (1926).

Über das Verhalten von Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichs- und Indikatorelektrode.

Von

Werner Hiltner.

[Eingegangen am 4. August 1933.]

Unter Elektroden „zweiter Art" versteht man bekanntlich Metallelektroden, die in die gesättigte Lösung eines ihrer schwerlöslichen Salze eintauchen. Hierbei ist wie bei den Elektroden „erster Art" ebenfalls die Konzentration an Metall-Ionen für die Größe des Potentials maßgebend. Die Metall-Ionen-Konzentration ist aber bei schwerlöslichen Salzen gegeben durch das Löslichkeitsprodukt K_L und die Konzentration des Anions [A'], sodaß sich für das Potential E nach der Nernstschen Formel der Wert ergibt

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_L}{[A'] \cdot L}.$$

L bedeutet den Lösungsdruck des Metalls.

Da sich derartige Elektroden besonders gut reproduzieren lassen, verwendet man sie häufig als Vergleichselektroden bei Potentialmessungen. So hat sich z. B. die n-„Kalomelelektrode", die aus Quecksilber besteht, das mit Kalomel und einer n-Kaliumchloridlösung bedeckt ist, allgemein eingeführt.

Außer Quecksilber ist auch das Silber für Elektroden „zweiter Art" besonders geeignet, da sich die Potentiale am Silber ebenfalls schnell und exakt einstellen. Ganz ähnlich wie die Kalomelelektrode kann daher auch eine „Silberchloridelektrode" hergestellt werden. Im Gegensatz zum Kalomel ist aber Silberchlorid ein Kationenleiter. Diese Eigenschaft macht es möglich, die metallische Silberelektrode mit einer festhaftenden Schicht von Silberchlorid zu umgeben, welche die Silberelektrode vollständig bedeckt. Dies kann derart geschehen, daß man die Silberelektrode in einer Lösung von Natriumchlorid als Anode schaltet und dann elektrolysiert. Auch diese Elektrode zeigt das gleiche Verhalten wie eine Silberelektrode, d. h. auch ihr Potential ist nur von der Konzentration an Silber-Ionen abhängig. Außer mit Silberchlorid können derartige Elektroden auch mit Silberbromid, Silberjodid und Silbersulfid hergestellt werden.

Kürzlich wurde von mir darauf hingewiesen[1]), daß diese Silberelektroden „zweiter Art" mit Vorteil in der potentiometrischen Maßanalyse angewendet werden können. Sie sind sowohl als Vergleichs- als auch als Indikatorelektroden zu verwenden. Da die Silbersalze die Silberelektrode vollständig bedecken, schützen sie das Metall vor chemi-

[1]) Chem. Ztg. 57, 704 (1933).

schem Angriff, wie Oxydation usw., während die Silbersalze selbst solchen Angriffen gegenüber vielfach bedeutend widerstandsfähiger sind.

Das Verhalten als Vergleichselektrode.

Um die Ausführung potentiometrischer Maßanalysen zu vereinfachen, wurden die sog. „Bimetallelektroden" eingeführt, bei denen Indikator- und Vergleichselektrode in die gleiche zu untersuchende Lösung eintauchen. Man war dadurch von der Kalomelelektrode, die durch einen Heber als elektrolytischen Stromschlüssel mit der zu untersuchenden Lösung verbunden werden mußte, unabhängig geworden. Den Vorteilen in bezug auf die Vereinfachung der Apparatur stehen bei den Bimetallelektroden jedoch die Nachteile gegenüber, daß das Verhalten der als Vergleichselektroden benutzten Metalle theoretisch keineswegs geklärt und praktisch durchaus nicht einheitlich ist. Die als Vergleichselektrode zu verwendenden Metalle dürfen den Konzentrationsveränderungen in der zu untersuchenden Lösung überhaupt nicht oder nur sehr langsam folgen. Da diese Metalle auch chemisch widerstandsfähig sein müssen, kommen in erster Linie nur die edleren Metalle hierfür in Betracht. So ist in der Oxydimetrie ein Elektrodenpaar brauchbar, das aus Platin als Indikator- und Palladium als Vergleichselektrode besteht. Während das Platin in seinem Potential den Konzentrationsveränderungen sofort und exakt folgt, benötigt das Palladium dazu längere Zeit, sodaß am Äquivalenzpunkt eine größere Potentialdifferenz auftritt. Diese Trägheit der Palladiumelektrode tritt aber nur bei geringer wirksamer Ionen-Konzentration auf, also wesentlich nur am Äquivalenzpunkt selbst. Man muß daher langsam titrieren, um den Äquivalenzpunkt nicht zu überschreiten, da bei der dann wieder größeren Konzentration an wirksamen Ionen das Palladium das gleiche Potential wie die Platinelektrode zeigen würde. Titriert man jedoch zu langsam, so hat die Palladiumelektrode Zeit genug, in ihrem Potential den Konzentrationsveränderungen zu folgen, sodaß am Äquivalenzpunkt nur ein relativ kleiner Potentialsprung auftritt. Dieser kann, zumal bei verdünnten Lösungen, leicht übersehen werden. Bei anderen Metallen treten daneben auch Potentialschwankungen während der Titration auf, deren Ursache nicht bekannt ist. Dadurch wird die ganze Titration sehr unsicher, wenn man Lösungen mit unbekanntem Gehalt untersucht. Bei der Fällungsanalyse ist die Zahl der brauchbaren Elektrodenpaare noch geringer.

Es war daher erwünscht, eine in ihrem Verhalten genau definierte Vergleichselektrode ausfindig zu machen. Als solche hat sich von den Silberelektroden „zweiter Art" die Silberhalogenidelektrode als besonders geeignet erwiesen. Die Silberhalogenide sind von allen Silbersalzen die chemisch widerstandsfähigsten. Welche von den Silberhalogeniden, ob das Chlorid, Bromid oder Jodid angewendet werden, ist grundsätzlich

gleichgültig. Man wird stets das Halogenid verwenden, das im jeweils vorliegenden Fall chemisch am widerstandsfähigsten ist, also in der Oxydimetrie das Chlorid, in Gegenwart von Ammoniak das Jodid usw. Um die Potentiale zu stabilisieren, bringt man in die zu untersuchende Lösung einige Tropfen einer konz. Natriumchloridlösung. Bei diesen Elektroden „zweiter Art" ist das Potential durch die Konzentration an Chlor-Ionen bestimmt. Dies gilt nicht nur für die Silberchloridelektrode, sondern bei einem genügend großen Überschuß an Chlor-Ionen auch für die Bromid- und Jodidelektrode. Das Potential der Halogenidelektroden ist direkt von der Konzentration an Silber-Ionen abhängig. Diese ist bei der Silberjodidelektrode zunächst gegeben aus dem Löslichkeitsprodukt des Silberjodids $K_{AgJ} = 4.2.10^{-17}$ zu $[Ag^{\cdot}] = 6{,}48.10^{-9}$ Mol/*l*. Soll die Chlor-Ionen-Konzentration die Silber-Ionen-Konzentration maßgebend beeinflussen, dann muß die Chlor-Ionen-Konzentration so groß werden, daß das Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids überschritten wird. Ist K_{AgCl} das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers, so ergibt sich also

$$[Cl'] > \frac{K_{AgCl}}{[Ag^{\cdot}]} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{6{,}48 \cdot 10^{-9}} = 2{,}6 \cdot 10^{-2}\,\text{Mol}/l.$$

Der notwendige Zusatz an Chlor-Ionen vermindert sich bei Verwendung der Silberbromid- und Silberchloridelektrode entsprechend dem größeren Löslichkeitsprodukt dieser Halogenide und der damit auch größeren Silber-Ionen-Konzentration. Bei einem Volumen der zu untersuchenden Lösung von etwa 100 *ccm* ist ein Zusatz von einigen Tropfen (0,3—0,5 *ccm*) einer gesättigten Natriumchloridlösung in jedem Fall ausreichend. Darf die zu untersuchende Lösung keine Chlor-Ionen enthalten, wie z. B. bei der Manganometrie, so setzt man einige Tropfen einer verdünnten Silbernitrat- (0,1 n) oder Silbersulfatlösung (gesättigt) hinzu. Diese Silberhalogenidelektroden sind mit einer Platin- oder Antimonelektrode als Indikatorelektroden zu Elektrodenpaaren kombiniert worden, die sich bei zahlreichen Titrationen als sehr praktisch und einwandfrei bewährt haben[1]). Um das Silberhalogenid chemisch widerstandsfähiger zu machen, wurde es nicht elektrolytisch auf eine Silberelektrode, sondern durch Aufschmelzen auf einen Platindraht aufgebracht. Die beim Aufschmelzen durch thermische Dissoziation entstehenden geringen Silbermengen reichen vollkommen aus, und die Silberhalogenide sind — wohl infolge ihrer dichten und glatten Oberfläche — bedeutend länger haltbar, als bei den durch Elektrolyse erzeugten Schichten.

Das Verhalten als Indikatorelektrode.

Die Silberelektroden „zweiter Art" sind in ihrem Potential immer nur von der Konzentration an Silber-Ionen abhängig. Sie vermögen

[1]) W. Hiltner und C. Marwan, diese Ztschrft. **91**, 401 (1933).

daher auch eine Silberelektrode zu ersetzen. Nun arbeitet zwar die Silberelektrode stets exakt, wenn reine Lösungen vorliegen. Sie versagt jedoch, wenn in der zu untersuchenden Lösung oxydierend wirkende Stoffe zugegen sind[1]). Durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln geht nicht nur dauernd Silber aus der Silberelektrode in Lösung, sondern die Oberfläche der Elektrode wird auch häufig passiviert. Dadurch wird der Potentialsprung nicht nur außerordentlich verflacht, sondern er tritt vielfach überhaupt nicht auf. Es ist daher auch nicht möglich, an einer Silberelektrode Silber in Gegenwart solcher Ionen zu bestimmen, deren Metalle edler sind als Silber, wie Platin, Gold, Quecksilber usw. Auch dreiwertiges Eisen stört die Titration an der Silberelektrode, da es ebenfalls auf Silber oxydierend wirkt. In der Praxis liegen aber gerade diese Metalle oftmals neben Silber vor, sodaß es notwendig war, sie zuvor zu beseitigen oder sie, wie beim Eisen, durch Zusätze unschädlich zu machen. Bei Verwendung einer Silberhalogenidelektrode treten derartige Störungen nicht auf, sodaß auch Lösungen, die solche Metall-Ionen enthalten, direkt titriert werden können. Dabei ist es in bezug auf die zu verwendende Silberhalogenidelektrode gleichgültig, ob mit Chlorid, Bromid, Jodid oder Rhodanid titriert wird. Titriert man eine Silberlösung mit Chlorid, so ist am Äquivalenzpunkt die Konzentration der Silber- und Chlor-Ionen entsprechend dem Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Benutzt man eine 0,1 n-Natriumchloridlösung, so hat 1 Tropfen davon ein Volumen von 0,03 *ccm* $= 3 \cdot 10^{-6}$ Mol, und hat die zu titrierende Lösung ein Volumen von etwa 100 *ccm*, so ist die Silber-Ionen-Konzentration vor der Erreichung des Äquivalenzpunktes durch 1 Tropfen dieser Natriumchloridlösung $[Ag^{\cdot}] = 3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Die Zugabe eines weiteren Tropfens dieser Natriumchloridlösung über den Äquivalenzpunkt hinaus steigert die Chlor-Ionen-Konzentration um $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l von $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ Mol/l auf $4{,}28 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Dadurch fällt die Silber-Ionen-Konzentration auf

$$[Ag^{\cdot}] = \frac{K_{AgCl}}{[Cl']} = \frac{1{,}28 \cdot 10^{-10}}{4{,}28 \cdot 10^{-5}} = 3{,}65 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}/l.$$

Dies ergibt nach der Nernstschen Formel eine Potentialdifferenz von

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{3 \cdot 10^{-5}}{3{,}65 \cdot 10^{-6}} = 0{,}053 \text{ Volt}$$

bei einer Temperatur von 18° C.

Hierbei liegen also die Verhältnisse genau wie bei der Silberelektrode. Daher ist es auch ganz gleichgültig, welche von den Silberelektroden „zweiter Art" bei der Titration von Silber oder mit Silber benutzt werden.

---

[1]) H. Moser, E. Raub und W. Stein, Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 623 (1933).

Da das Potential der Silberelektroden „zweiter Art" von der Konzentration ihrer Anionen abhängt, ist es selbstverständlich, daß sie auch als Indikatorelektroden für ihre Anionen zu verwenden sind. So kann nicht nur die Silberjodidelektrode die Jodelektrode ersetzen, sondern die Silberbromidelektrode ist Indikatorelektrode für Brom-Ionen, die Silberchloridelektrode für Chlor-Ionen und die Silbersulfidelektrode für Sulfid-Ionen. Die Titration mit Hilfe der Silbersulfidelektrode vereinfacht z. B. die Bestimmung von Zink durch Fällung als Zinksulfid, da sie die alte Schaffnersche Tüpfelmethode ersetzt und sehr genaue Werte liefert.

Darüber hinaus müssen die Silberelektroden „zweiter Art" allgemein Indikatorelektroden sein für alle Anionen, die mit Silber-Ionen schwer lösliche oder komplexe Salze bilden, vorausgesetzt, daß die Löslichkeit genügend klein, bezw. die Stärke der komplexen Bindung genügend groß ist. Die Grenzen ihrer Anwendbarkeit lassen sich bei diesen Indikatorelektroden aber leicht berechnen, wenn die Löslichkeitsprodukte der betreffenden Salze bekannt sind.

Wie bereits angeführt wurde, muß an einer Silberjodidelektrode

$$[Cl'] > 2{,}6 \cdot 10^{-2}\ \text{Mol}/l$$

sein, wenn ihr Potential durch die Konzentration an Silber-Ionen bestimmt werden soll. Titriert man nun z. B. Mercuro-Ionen mit Chlor-Ionen, so ist die Chlor-Ionen-Konzentration am Äquivalenzpunkt entsprechend dem Löslichkeitsprodukt von Kalomel $K_{Hg_2Cl_2} = 5{,}3 \cdot 10^{-19}$ (19° C).

$$[Cl'] = 10{,}6 \cdot 10^{-19} = 1{,}02 \cdot 10^{-6}\ \text{Mol}/l.$$

Da das Potential der Silberjodidelektrode erst von einer Chlor-Ionen-Konzentration von mehr als $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ Mol/l beeinflußt wird, müssen $2{,}6 \cdot 10^{-2} - 1{,}02 \cdot 10^{-6} = 2{,}599 \cdot 10^{-2}$ Mol/l Chlor-Ionen im Überschuß vorhanden sein, bevor die Silberjodidelektrode überhaupt auf die Chlor-Ionen anspricht. Dies entspricht bei Verwendung einer 0,1 n-Natriumchloridlösung und einem Volumen der zu untersuchenden Lösung von etwa 100 *ccm* einem Überschuß von etwa 25,99 *ccm* 0,1 n-Natriumchloridlösung. Dies bedeutet, daß die Silberjodidelektrode für diese Bestimmung als Indikatorelektrode ungeeignet ist.

Verwendet man eine Silberbromidelektrode, so muß sein

$$[Cl'] > \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{8{,}77 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-4}\ \text{Mol}/l.$$

Dies würde, wie sich leicht berechnen läßt, einem Überschuß von 0,2 *ccm* 0,1 n-Natriumchloridlösung entsprechen.

Bei der Silberchloridelektrode liegen die Verhältnisse so, daß zu Beginn der Titration die Chlor-Ionen-Konzentration kleiner ist, als dem Löslichkeitsprodukt des Silberchlorids entspricht, da Mercurochlorid

schwerer löslich ist als Silberchlorid. Die Mercuro-Ionen reagieren also mit dem Silberchlorid nach der Gleichung

$$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,AgCl = Hg_2Cl_2 + 2\,Ag^{\cdot}.$$

Das geschmolzene Silberchlorid reagiert aber so langsam mit den Mercuro-Ionen, daß die Titration ohne Störung durchgeführt werden kann. Da die Silberchloridelektrode auf einen sehr geringen Überschuß an Chlor-Ionen bereits anspricht, läßt sich die Bestimmung von Mercuro-Ionen an der Silberchloridelektrode genau durchführen, wenn man nicht zu langsam titriert.

Von besonderem Interesse ist es, inwieweit andere Anionen, die mit Silber-Ionen ebenfalls schwer lösliche oder komplexe Salze bilden, also Chromat, Phosphat, Oxalat und Cyanid potentiometrisch an Silberelektroden „zweiter Art" bestimmt werden können. Wegen der relativ größeren Löslichkeit von Silberchromat, Silberphosphat und Silberoxalat käme als Indikatorelektrode allein die Silberchloridelektrode in Betracht. Noch am schwersten löslich ist das Silberphosphat. Sein Löslichkeitsprodukt beträgt $1{,}8 \cdot 10^{-18}$. Die Konzentration an Phosphat-Ionen, die das Potential der Silberchloridelektrode beeinflußt, müßte also sein

$$[PO_4'''] > 6{,}82 \cdot 10^{-4} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-18}}{(1{,}28 \cdot 10^{-5})^3}\ \text{Mol}/l.$$

Dies entspricht bei einer 0,1 n-Phosphatlösung einem Überschuß von 2,05 *ccm*, wenn das Volumen der zu untersuchenden Lösung wieder 100 *ccm* beträgt.

Da die Chromat- und Oxalat-Ionen-Konzentration noch größer sein müssen, nämlich $1{,}04 \cdot 10^{-2}$ und $6{,}29 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, ist also auch die Silberchloridelektrode für eine direkte Bestimmung dieser Anionen ungeeignet. Das für die zu verwendende Elektrode geeignete Silbersalz müßte eine größere Löslichkeit als Silberchlorid aufweisen.

Für die cyanometrischen Bestimmungen scheiden die Silberhalogenidelektroden aus, da sich ihre Silbersalze in Kaliumcyanid auflösen. Eine besondere praktische Bedeutung kommt jedoch der Silbersulfidelektrode zu. Sie ist nicht nur — wie bereits erwähnt wurde — als Indikatorelektrode für Sulfidfällungen geeignet, sondern auch für cyanometrische Bestimmungen in größerem Umfang anwendbar als eine Silberelektrode. Arbeitet man in reinen Salzlösungen, so ist die Silberelektrode auch bei direkten cyanometrischen Bestimmungen als Indikatorelektrode durchaus geeignet. Aber sie versagt auch hier in Gegenwart oxydierend wirkender Substanzen. Da hierzu auch dreiwertiges Eisen gehört und die cyanometrische Methode besonders für die Bestimmung von Nickel im Stahl vorteilhaft angewendet werden könnte, so war das Versagen der Silberelektrode in diesem Fall besonders bedauerlich. Ein Überzug von Silbersulfid schützt die Silberelektrode vor dieser Oxydation und das

Silbersulfid ist gegenüber solchen schwachen Oxydationsmitteln in der Kälte durchaus beständig. Von verdünnter Kaliumcyanidlösung wird es ebenfalls nicht angegriffen.

Die Silbersulfidelektrode ist an einer Reihe von cyanometrischen Nickelbestimmungen in Nickel- und Chromnickelstählen ausprobiert worden und hat sich bestens bewährt[1]). Durch reichlichen Zusatz von Citronensäure werden die störenden Metalle komplex gebunden. Die Lösung muß stark ammoniakalisch sein und in der Kälte titriert werden.

Wegen des außerordentlich geringen Löslichkeitsproduktes von Silbersulfid $K_{Ag_2S} = 5{,}6 \cdot 10^{-51}$ kann die Silbersulfidelektrode nur da als Indikatorelektrode verwendet werden, wo das Fällungsmittel die Silber-Ionen-Konzentration weiter erniedrigt (S''), oder wo die Silber-Ionen sehr fest komplex gebunden werden, wie im K $[Ag(CN)_2]$.

Die Messungen wurden alle mit Hilfe eines Elektronenröhren-Voltmeters durchgeführt, auf das hier nur verwiesen sei[2]).

Zusammenfassung.

Die Silberhalogenidelektroden können als definierte Vergleichselektroden in der potentiometrischen Maßanalyse angewendet werden. Zur Stabilisierung ihres Potentials fügt man zu der zu untersuchenden Lösung einige Tropfen einer gesättigten Natriumchlorid- oder einer verdünnten Silbernitrat- oder Silbersulfatlösung zu.

Die Silberhalogenidelektroden sind bei der potentiometrischen Bestimmung von Silber als Indikatorelektroden auch in Gegenwart von Oxydationsmitteln zu verwenden, während die Silberelektrode dort versagt.

Die Silberhalogenidelektroden können als Indikatorelektrode für die Halogen-Ionen verwendet werden und als solche die Jod-, Brom- und Chlorelektrode ersetzen.

Für die Fällungsreaktionen mit Phosphat, Chromat und Oxalat sind die Silberhalogenidelektroden nicht geeignet, da die Löslichkeit der entsprechenden Silbersalze zu groß ist.

Die Silbersulfidelektrode ist Indikatorelektrode für Sulfidfällungen (z. B. Zink) und cyanometrische Bestimmungen. Die cyanometrische Bestimmung von Nickel im Stahl kann mit ihrer Hilfe durchgeführt werden, während eine Silberelektrode infolge ihrer Oxydation versagt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.

---

[1]) W. Hiltner und W. Grundmann, erscheint demnächst.

[2]) W. Hiltner, Chem. Fabrik **6**, 111 (1933); vergl. diese Ztschrft. **91**, 401 (1933); **95**, 49 (1933).

Über die Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ und die induzierte Reaktion auf $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$.

Von

I. M. Korenman.

[Eingegangen am 4. August 1933.]

Die Anwesenheit von Co- und Cu-Salzen beeinflußt Form und Farbe des krystallinischen $Zn[Hg(CNS)_4]$-Niederschlags[1]). Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die Co- und Cu-Salze mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ krystallinische Niederschläge: $Co[Hg(CNS)_4]$ (blau gefärbt) und $Cu[Hg(CNS)_4].H_2O$ (gelbgrün gefärbt) geben, die mit $Zn[Hg(CNS)_4]$ (weiß) isomorph sind und mit demselben Krystalle gemischter Verbindungen bilden. Die Cu-Verbindung ist violett gefärbt. Diese Eigenschaft veranlaßte R. Montequi[2]) und F. Feigl[3]), eine empfindliche Reaktion auf $Cu^{\cdot\cdot}$ anzugeben.

In einer meiner früheren Arbeiten[4]) habe ich gezeigt, daß man unter Heranziehung der Bildung von Krystallen der gemischten Verbindung, die Empfindlichkeit sowohl der mikrochemischen als auch der Reagensglasreaktionen in sehr beträchtlichem Maß steigern kann. Ich habe nun die Möglichkeit der Empfindlichkeitssteigerung von mikrochemischen Reaktionen auf $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ unter Verwendung ihrer Fähigkeit, mit $Zn^{\cdot\cdot}$ bei der Fällung von $Zn[Hg(CNS)_4]$ Mischkrystalle zu bilden, untersucht.

Für sämtliche Reaktionen benutzte ich:

1. Die Lösung von $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$:
   5 *g* $HgCl_2$ und 5 *g* NH_4CNS in 6 *ccm* Wasser.
2. $ZnSO_4$- oder $Zn(NO_3)_2$-Lösungen.

Co- und Cu-Salze geben krystallinische Niederschläge mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$. Ich führe daher die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen sowohl von einfachen als auch von Mischkrystallen an.

Mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ geben die Co-Salze einen Niederschlag von schönen tief blauen Krystallen (Rosetten, Dreiecken, Prismen) von der Zusammensetzung $Co[Hg(CNS)_4]$.

Erfassungsgrenze — 0,5 γ Co[5])
Grenzkonzentration — 1:4000.

---

[1]) Z. B. H. Behrens und P. D. Kley, Mikrochemische Analyse (russ. Übers.) I, S. 61 (1928); H. Behrens, diese Ztschrft. **30**, 141, 143 (1891).

[2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 134 (1932).

[3]) Mikrochemie **7**, 10 (1929); Ztschrft. f. chem. Ind. (russ.) **9**, 664 (1929).

[4]) Diese Ztschrft. **93**, 268 (1933).

[5]) Die Erfassungsgrenze wird hier in allen Fällen durch die in einem Tropfen von 0,002 *ccm* enthaltene Menge Metall zum Ausdruck gebracht. $1\gamma = 0{,}001$ *mg*.

Sind neben Co$^{\cdot\cdot}$ in der Lösung Zn-Salze vorhanden oder bringt man in einen Tropfen der zu analysierenden Lösung eigens 1 Tröpfchen 0,25%iger $ZnSO_4$-Lösung und dann 1 Tropfen Reagens hinein, so fallen Krystalle der Mischverbindung von $Zn[Hg(CNS)_4]$ und $Co[Hg(CNS)_4]$ aus, die je nach dem Kobaltgehalt eine mehr oder weniger intensive blaue oder lichtblaue Färbung aufweisen. Bei geringen Co-Mengen läßt sich die lichtblaue Färbung besser in auffallendem Licht beobachten (der Spiegel des Mikroskops wird dem Objekttisch parallel eingestellt). Beim Blindversuch fallen weiße Krystalle aus. Durch die blaue oder lichtblaue Färbung des ausfallenden Niederschlags können sehr geringe Co-Mengen ermittelt werden, und zwar ist:

Erfassungsgrenze — 0,02 γ Co
Grenzkonzentration — 1:100000.

Es ist mir gelungen, unter Verwendung des Isomorphismus der ausfallenden Zn- und Co-Verbindungen die Empfindlichkeit der Reaktion auf Co$^{\cdot\cdot}$ um das 25fache zu steigern.

Eine ähnliche Erscheinung wird auch bei den Kupfersalzen beobachtet. Diese geben selbst mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ einen gelbgrünen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu[Hg(CNS)_4].H_2O$ in Form von Rosetten.

Erfassungsgrenze — 0,25 γ Cu
Grenzkonzentration — 1:8000.

Die Empfindlichkeit und der Charakter dieser Reaktion können sich durch Fällung von Cu$^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von Zn$^{\cdot\cdot}$ ändern. Erwähntermaßen fällen R. Montequi sowie F. Feigl Kupfer im Reagensglas mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ in Gegenwart von Zn$^{\cdot\cdot}$, wobei sich ein violett gefärbter Niederschlag der Mischverbindung bildet, dessen Zusammensetzung nach den Angaben dieser Autoren $CuZnHg_2(CNS)_8$ ist. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion habe ich auch auf dem Objektträger geprüft. In 1 Tropfen der zu analysierenden Lösung brachte ich 1 Tropfen 0,25%iger $ZnSO_4$-Lösung und 1 Tropfen Reagens. Es fallen rasch violette Krystalle einer Mischverbindung aus. Bei auffallendem Licht ist die Violettfärbung der Krystalle leichter wahrnehmbar.

Erfassungsgrenze — 0,015 γ Cu
Grenzkonzentration — 1:130000.

Es sei hier auf folgenden Umstand hingewiesen. Bei ein und derselben Zn-Menge ist die Farbe des Niederschlags vom Cu$^{\cdot\cdot}$- (oder Co$^{\cdot\cdot}$-) Gehalt der Lösung abhängig. Je mehr von letzterem vorhanden ist, desto intensiver ist der Niederschlag einer Mischverbindung gefärbt. Bei geringer Cu$^{\cdot\cdot}$-Menge sind die Krystalle blaßviolett gefärbt. Ich nehme daher an, daß die Zusammensetzung der Mischverbindung nicht durch die Formel $CuZnHg_2(CNS)_8$, d. h. $Cu[Hg(CNS)_4].Zn[Hg(CNS)_4]$ zum Ausdruck gebracht werden kann. (Je nach dem Zn$^{\cdot\cdot}$- und Cu$^{\cdot\cdot}$-Gehalt ändert sich das

quantitative Verhältnis beider Komponenten.) Diese Verbindung ist vielmehr zusammengesetzt nach der Formel

$$n\,Zn[Hg(CNS)_4] . m\,Cu[Hg(CNS)_4],$$

in der **n** und **m** Variable sind.

Die Empfindlichkeit von $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ gegenüber den $Ni^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen ist praktisch gleich Null. Es ist mir aufgefallen, daß, wenn neben $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ Zink vorhanden ist, auch die Verbindungen der ersten drei Metalle unter der Wirkung des Reagenses ausfallen, d. h. daß die rasch verlaufende Reaktion von $Zn^{\cdot\cdot}$ mit

$$(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$$

die Reaktion von $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit demselben Reagens induziert. In Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$ fallen Krystalle von Mischverbindungen aus.

Zu einem Tropfen $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Ni^{\cdot\cdot}$-Salzlösung setzt man 1 Tröpfchen 0,25%iger $ZnSO_4$-Lösung und 1 Tropfen Reagens zu. Die induzierte, auf einem Objektträger ausgeführte Reaktion auf $Ni^{\cdot\cdot}$ zeichnet sich durch keine bedeutende Empfindlichkeit aus.

Die $Fe^{\cdot\cdot}$-Salze geben in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$ einen gelben Niederschlag einer Mischverbindung.

Erfassungsgrenze — 0,14 γ $Fe^{\cdot\cdot}$
Grenzkonzentration — 1:14000.

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salze bilden in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$ Krystalle einer Mischverbindung, die (in auffallendem Licht) violett, bräunlich und bei geringen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Mengen rosa gefärbt sind.

Erfassungsgrenze — 0,02 γ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$
Grenzkonzentration — 1:100000.

Cu-Salze geben in Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$ ebenfalls einen violetten Niederschlag (s. weiter oben). Obwohl die Farbe der Mischverbindung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ sich dem Ton nach von der Farbe der Mischverbindung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ unterscheidet, sind Fehler immerhin nicht ausgeschlossen, namentlich, wenn mit schwachen Lösungen gearbeitet wird. Die Eigenschaft von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, eine ähnlich gefärbte Mischverbindung zu bilden, ist beim $Cu^{\cdot\cdot}$-Nachweis in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ enthaltenden Lösungen zu berücksichtigen. In solchen Fällen muß erst $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert werden, ehe man die Reaktion auf Kupfer vornimmt. Diese Reaktion führte ich folgendermaßen aus. In einen Tropfen $Cu^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salze enthaltender Lösung bringe ich 1 Körnchen Natriumhypophosphit, NaH_2PO_2, das $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ rasch zu $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert. In denselben Tropfen gebe ich dann je 1 Tropfen $ZnSO_4$- und Reagens-Lösung. In Gegenwart von $Cu^{\cdot\cdot}$ fallen violette Krystalle aus. Die gelbe Mischverbindung von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ vermag die intensivere violette Färbung nicht zu verdecken.

Sämtliche obenerwähnten Reaktionen führte ich auch im Reagensglas aus und bestimmte die Ausfällungsempfindlichkeit der besagten

Metalle sowohl in der Gestalt von einfachen als auch von Mischverbindungen. Zu 1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung setzte ich 1—2 Tropfen Reagens zu und beobachtete die Bildung des Niederschlags. Bei verdünnten Lösungen brachte ich vor der Zugabe des Reagenses 1 Tropfen halbgesättigter $ZnSO_4$- oder $Zn(NO_3)_2$-Lösung und bei sehr verdünnten Lösungen 2—3 Tropfen 1%iger Zinksalzlösung in die zu untersuchende Lösung hinein.

Die Ergebnisse sind weiter unten tabellarisch dargestellt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ und Cu$^{\cdot\cdot}$ läßt sich das letztere, nach vorläufiger Reduzierung von Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ zu Fe$^{\cdot\cdot}$ mittels NaH_2PO_2, nachweisen. Zu 1 *ccm* der zu analysierenden Lösung gibt man mehrere Tropfen gesättigter NaH_2PO_2-Lösung bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung. Dabei wird Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ rasch zu Fe$^{\cdot\cdot}$ reduziert. Zu der entfärbten Lösung fügt man 1 Tropfen halbgesättigter $ZnSO_4$-Lösung und 2—3 Tropfen Reagens hinzu. In Gegenwart von Cu$^{\cdot\cdot}$ fällt ein braunvioletter Niederschlag aus. Es ist ratsam, die Färbung des zustande gekommenen Niederschlags mit der des Blindversuchs zu vergleichen, der folgendermaßen ausgeführt wird. In 1 *ccm* etwa 1—3 *mg* Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ in 1 *ccm* enthaltende Ferriammoniumalaun-Lösung gibt man gesättigte NaH_2PO_2-Lösung bis zur Entfärbung, 1 Tropfen $ZnSO_4$-Lösung und das Reagens, wonach ein gelber Niederschlag ohne braunen oder violetten Ton ausfällt. Auf diese Weise lassen sich noch 5 γ Cu in Gegenwart von 800 γ Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ nachweisen, d. h. Cu:Fe = 1:160.

Nachstehende zwei Tabellen charakterisieren die Empfindlichkeit der Reaktionen auf Co$^{\cdot\cdot}$, Cu$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ und Ni$^{\cdot\cdot}$ bei Verwendung von $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$.

Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktionen auf Co$^{\cdot\cdot}$, Cu$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot}$ und Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$.

Ion	In reinen Lösungen	In Gegenwart von Zink
Co$^{\cdot\cdot}$ . . .	0, 5 γ; 1:4000	0, 02 γ; 1:100000
Cu$^{\cdot\cdot}$ . . .	0,25 γ; 1:8000	0,015 γ; 1:130000
Fe$^{\cdot\cdot}$ . . .	—	0, 14 γ; 1: 14000
Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ . .	—	0, 02 γ; 1:100000

Empfindlichkeit der Reagensglasreaktionen auf Co$^{\cdot\cdot}$, Cu$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot}$, Fe$^{\cdot\cdot\cdot}$ und Ni$^{\cdot\cdot}$.

Ion	In reinen Lösungen	In Gegenwart von Zink
Co$^{\cdot\cdot}$ . . .	1:5000; 200 γ in 1 *ccm*, blauer Niederschlag	1:1600000; 0,62 γ in 1 *ccm*, lichtblauer Niederschlag

Ion	In reinen Lösungen	In Gegenwart von Zink
$Cu^{\cdot\cdot}$ . . .	1:16000; 62 γ in 1 *ccm*, gelbgrüner Niederschlag	1:2000000; 0,5 γ in 1 *ccm*, violetter Niederschlag
$Fe^{\cdot\cdot}$ . . .	—	1:85000; 12 γ in 1 *ccm*, gelber Niederschlag
$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ . .	—	1:500000; 2 γ in 1 *ccm*; braunvioletter, blaßrosavioletter oder rosafarbener Niederschlag
$Ni^{\cdot\cdot}$ . . .	—	1:30000; 33 γ in 1 *ccm*; schmutziggrüner, graugrüner Niederschlag.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit der Reaktionen in sehr bedeutendem Maß durch Fällung von Mischkrystallen gesteigert werden kann. Die Empfindlichkeit der Mikroreaktion auf Kobalt nimmt um das 25fache, die der Reaktion auf Kupfer um das 16fache zu. Die Empfindlichkeit der Reaktionen im Reagensglas steigt entsprechend um das 320- und 125fache.

Odessa, U. S. S. R., 1933.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Fr. L. Hahn. H. Brückner.

Potentiometrie. Theoretisches. Das Ergebnis einer potentiometrischen Titrierung ist zunächst der Befund, daß der ermittelte Reagensverbrauch zwischen zwei Maßpunkten, v_1 und v_2, zu suchen ist; legt man, wie dies anfänglich allgemein üblich war und auch jetzt noch vielfach geschieht, den Endpunkt auf das arithmetische Mittel, $\frac{v_1 + v_2}{2}$, so ist die Messung offensichtlich um den Betrag des halben Maßteiles, also $\pm \frac{v_2 - v_1}{2}$ unsicher. Man kann aber auch durch Interpolationsverfahren die Lage des Äquivalenzpunktes zwischen v_1 und v_2 auf einen kleinen Bruchteil des Maßteiles genau festlegen[1]); hierbei wird ein Endpunktfehler entstehen, dessen Größe von der Unsicherheit der Volumen- und Potentialmessung an den einzelnen Maßpunkten, also von der Größe des Maßpunktfehlers abhängt. Es fragt sich nun: Wenn eine bestimmte Genauigkeit erreicht werden soll, ist es dann vorteilhafter, die Maßteile so klein zu wählen, daß eine Unsicherheit von einem halben

[1]) Siehe diese Ztschrft. 87, 263 (1932) und die dort angegebene Literatur.

Maßteil unbedenklich ist, oder kann man mit einfacheren Mitteln das gleiche erreichen, wenn man größere Maßteile anwendet und den Endpunkt durch Interpolation festlegt? Zweite Frage: Nach welchem der beiden Verfahren kann überhaupt die größtmögliche Genauigkeit erreicht werden? Fr. L. Hahn[1]) hat diese Fragen rechnerisch geprüft und kommt zu dem Schluß: Wenn nicht etwa eine Vergrößerung der Maßteile zugleich eine ganz außerordentliche Vergrößerung der Maßpunktfehler mit sich bringt, ist das Interpolationsverfahren dem Arbeiten mit kleinsten Maßteilen überlegen. Und aus einer großen Anzahl von Meßreihen, die mit bekannten Lösungen unter Anwendung kleinster und größerer Maßteile durchgeführt wurden, schließt er, daß sich beim Übergang zu größeren Maßteilen die Maßpunktfehler durchaus nicht wesentlich verändern.

Apparatives. Eine Vorrichtung zur automatischen Durchführung potentiometrischer Titrationen beschreiben W. Kordatzki und P. Wulff[2]). Fr. L. Hahn[3]) bestreitet, daß die Zeitersparnis bei Verwendung dieser Apparatur gegenüber einer zweckmäßig durchgeführten normalen Bestimmung so groß ist, wie die Verfasser annehmen.

Röhrenvoltmeter. Unter welchen Bedingungen mit diesen Instrumenten eine empfindliche Spannungsmessung mit verschwindend geringer Stromentnahme möglich ist, kann jetzt als bekannt gelten[4]); es sind ferner einzelne Konstruktionen, die sich durch gute Nullpunktkonstanz oder besonders einfache Bauart auszeichnen, bereits besprochen worden[5]). Es genügt deshalb, die zahlreichen weiteren Bauarten hier kurz zu erwähnen. C. Morton[6]) beschreibt ein tragbares Instrument mit eingebauten Heiz- und Anodenbatterien, das im Meßkreis einen Widerstand von 10^{10} Ohm und eine Empfindlichkeit von 0,1 Millivolt hat; ferner[7]) ein registrierendes Potentiometer von besonders guter Konstanz des Nullpunkts und der Skalenwerte; Empfindlichkeit 1 Millivolt. — Ein für Glaselektroden verwendbares Instrument beschreiben E. C. Gilbert und Cobb[8]), ein weiteres ist von H. M. Partridge[9]) angegeben. — Nullpunktschwankungen, die durch wechselnde Spannung von Heiz-, Anoden- und Kompensationsbatterie entstehen können, vermeidet W. Hiltner[10]) durch Verwendung einer Röhre mit 1 Heizdraht, 2 Gittern und 2 Anoden, wobei die zu messende EMK an die beiden Gitter gelegt wird. Bei geeigneter Schaltung hängt dann die Nullstellung des Galvanometers nicht mehr vom Absolutbetrag

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **146**, 363 (1930); vergl. diese Ztschrft. **85**, 282 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **89**, 241 (1932) und D. R. P. 555990 Kl. 42 l; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2086 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **90**, 417 (1932). — [4]) Friedrich Müller, Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 418 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 278 (1932); ein weiterer Aufsatz des gleichen Verfassers findet sich: Trans. elektrochem. Soc. **62** (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 361 (1931); **88**, 281 (1932). — [6]) Journ. scient. Instruments **9**, 289 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3919 (1932). — [7]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 2469. — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 69 (1933). — [9]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1 (1929); vergl. auch diese Ztschrft. **81**, 164 (1930). — [10]) Chem. Fabrik **6**, 111 (1933); vergl. diese Ztschrft. **91**, 401 (1933).

der Heiz-, bezw. Anodenspannung ab, sondern nur von der Widerstandsverteilung; sie bleibt also, einmal einreguliert, unbedingt erhalten. Es wird ferner ein Zusatzgerät zum Anschluß des Potentiometers an ein Gleich- oder Wechselstromnetz beschrieben.

Glaselektroden. Die übliche Schaltungsweise für die Verwendung einer Glasmembran zum Messen von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen ist: Kalomelelektrode, Lösung von bekanntem p_H-Wert, Glasmembran, Lösung von unbekanntem p_H-Wert, Kalomelelektrode. — M. R. Thompson[1]) hat die praktisch und theoretisch interessante Frage geprüft, ob eine Glasmembran auch dann auf die Wasserstoff-Ionen-Konzentration richtig anspricht, wenn sie in die zu messende Lösung eintaucht, aber auf der Gegenseite einfach mit einem Metallbelag versehen ist. Dies ist tatsächlich der Fall, und daraus folgt in theoretischer Hinsicht, daß für das Messen von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasserstoff-Ionen und der Glaswand auf der Gegenseite nicht erforderlich ist; für die Praxis aber ergeben sich daraus Elektrodenformen, die bei weitem nicht mehr so zerbrechlich sind, wie die bisher üblichen, sodaß damit möglicherweise die Anwendung von Glaselektroden auch für technische Untersuchungen in greifbare Nähe gerückt ist. — Erste Bedingung für die Brauchbarkeit nicht gar zu dünnwandiger Elektroden ist die Verwendung eines gut leitenden Glases[2]); verwendet wurde ein Glas mit $Na_2O:CaO:SiO_2 = 22:6:72$. In der endgültigen Anordnung wurde dieses Glas in Form von Röhren verwendet, die Reagensglasform, etwa 1,2 *cm* Durchmesser, 12 *cm* Länge (10 *ccm* Inhalt, bezw. Verdrängung) und 0,5 *mm* Wandstärke hatten, also in keiner Weise besonders vorsichtiger Behandlung bedurften. Diese Röhren wurden einseitig versilbert (Tartrat) und dann bis zur Stärke von etwa 0,008 *mm* galvanisch verkupfert. Der Metallüberzug wurde dann noch lackiert (bis auf die Stelle, an der zur Stromabnahme ein Kontakt angepreßt war). War der Metallbelag auf der Innenseite, so konnten die Elektroden in die zu messende Lösung eingetaucht werden; war er auf der Außenseite, so wurde die Lösung in das Glas eingefüllt. Gegenelektrode war in allen Fällen eine Kalomelelektrode, deren Schnabel in die zu messende Lösung eintauchte. Zur Kompensation wurde ein einfaches, auf 0,5 Millivolt geeichtes Potentiometer verwendet, als Nullinstrument ein Quadrant-Elektrometer nach Compton; doch weist der Verfasser ausdrücklich darauf hin, daß auch das Lindemann-Elektrometer und geeignete Röhrenpotentiometer anwendbar sind[3]). Es ergab sich, daß die verwendeten Elektroden im ganzen Bereich zwischen $p_H = 1$ und $p_H = 11$ linear und reproduzierbar auf die Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration ansprechen, sodaß das Messen einer einzigen Pufferlösung genügt, um eine Elektrode zu eichen. (In stärker sauren Lösungen, bis $p_H = 0$, können befriedigende Messungen durch öfteres

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **9**, Nr. 511, 833 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 291 (1932); **90**, 440 (1932). — [3]) Siehe den vorangehenden Abschnitt; über eine weitere Möglichkeit, das teure und etwas unhandliche Elektrometer zu vermeiden, vergl. diese Ztschrft. **90**, 278 (1932).

Eichen der Elektrode erhalten werden; stärker alkalische Lösungen ($p_H > 11{,}5$) greifen die Glasoberfläche an und verderben die Elektroden). Die Elektroden verändern sich beim Altern allmählich, aber so wenig, daß die Änderung der EMK, auf p_H bezogen, während eines Tages kleiner als 0,01 bleibt; die Elektroden bleiben monate- oder jahrelang brauchbar. Die durch Neutralsalze, Schwermetallsalze oder durch Gelatine verursachten Fehler sind gering; Redox-Potentiale überlagern (wie ja bereits bekannt) die p_H-Messung mit Glaselektroden, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maß.

H. Th. St. Britton und R. A. Robinson[1]) haben aus einem Spezialglas[2]) Glaselektroden dutzendweise geblasen und als brauchbar die herausgesucht, die, an Pufferlösungen geprüft, lineare Abhängigkeit zwischen p_H-Wert und Potential ergaben. Zur Messung des Potentials wurde ein Kondensator von einem Mikrofarad durch die Meßzelle aufgeladen und durch ein ballistisches Galvanometer entladen. Die Elektroden, die sich bei dieser Prüfung als brauchbar erwiesen, konnten im ganzen Gebiet zwischen $p_H = 2$ und $p_H = 10$ dauernd zu Messungen verwendet werden; sie müssen aber täglich durch Messen zweier Fixpunkte nachgeeicht werden. Dann aber sind sie ohne Einschränkung zu allen Messungen brauchbar.

Mit solchen Elektroden haben H. Th. St. Britton und Beatrice M. Wilson[3]) die Änderung der p_H-Werte bei Zusatz von Natronlauge zu Lösungen der verschiedensten Quecksilbersalze gemessen; geht man von säurehaltigen Lösungen aus, so ändert sich die Säurestufe zunächst stark, dann mit Beginn der Ausfällung wenig und, wenn die Ausfällung beendet ist, wieder stark. Man erhält also sowohl die Äquivalentwerte Metall: Säure, als auch die p_H-Werte, bei denen die Fällung beginnt und beendet ist. Die Kurven zeigen quantitativ das, was qualitativ zu erwarten war: Fällung schon in stark saurer Lösung bei den stark dissoziierenden und leicht hydrolysierbaren Salzen Sulfat, Nitrat und Perchlorat, dann folgen Acetat und Nitrit, die schon weniger normale „Salze" sind und bei denen durch einen Zusatz der entsprechenden Natriumsalze der Beginn der Fällung bereits ins alkalische Gebiet verschoben werden kann, und schließlich die Halogenide, bei denen dies in noch viel stärkerem Maß der Fall ist.

Säure-Base-Messungen. In Fortsetzung einer früheren Arbeit[4]) hat W. B. Pleass[5]) gefunden: Die Säurestufe von Äscherbrühen kann an der Glas-, der Antimon- oder der Wasserstoff-Elektrode gemessen werden; ist jedoch Sulfid oder Sulfit in ihnen enthalten, nur an der Glas-Elektrode; die Wasserstoff-Elektrode gibt hier zu niedrige p_H-

[1]) Transact. Faraday Soc. **28**, 2849 (1932). — [2]) Nach W. S. Hughes, Journ. of Chem. Soc. (London) 1928, S. 491, D. A. Mc Innes und M. Dole, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 29 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 201 (1931). $SiO_2 : Na_2CO_3 : CaO = 6 : 3 : 1$. — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 2550. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, 152 T (1929). — [5]) Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **9**, 267 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2489 (1932).

Werte. Gerbstoffhaltige Brühen werden am besten an der Glas-Elektrode gemessen; die Antimon-Elektrode versagt in ihnen.

Nach A. und J. Roche[1]) erhält man bei der bekannten Formoltitration des Ammoniaks und der Aminosäuren bei Verwendung der Antimon-Elektrode Genauigkeiten von 1% bis zu 1 *mg* N, und von 3—4% bis zu 0,1—0,05 *mg* N.

Daß sich Ammoniak und noch schwächere Basen und ebenso schwache Säuren, auch neben starken, gut und genau potentiometrisch bestimmen lassen, zeigen folgende Arbeiten: E. B. R. Prideaux[2]) fängt Ammoniak in überschüssiger Säure auf und titriert diese an der Chinhydron-Elektrode zurück. — Gemeinsam mit F. T. Winfield[3]) bestimmt er, ebenfalls an der Chinhydron-Elektrode, Chinin, Cinchonin und Cinchonidin. — K. Drewski[4]) titriert in Gemischen von salzsaurem Nicotin und freier Salzsäure zunächst diese und nach dem ersten Wendepunkt weiter bis zur völligen Zerlegung des Salzes. — Fr. L. Hahn[5]) zeigt die hervorragende Genauigkeit bei Titrationen von Ammoniak, Pyridin, Phenol, Essigsäure, Essigsäure neben Salzsäure, die teils an der Chinhydron-Elektrode, teils an der Antimon-Elektrode durchgeführt wurden.

Titrationen mit Silbernitrat. A. Petit[6]) sucht gebrauchte Fixierbäder zu analysieren, also Lösungen, die Thiosulfat, Chlorid und Silber enthalten, — wobei, da es sich ja um klare Komplexlösungen handelt, stets weniger als 1 Mol $Ag^{\cdot}$ auf 2 Mol S_2O_3'' vorhanden sein muß. — Titriert man mit Silber in Thiosulfatlösung, so kann man nach Erich Müller[7]) einen ersten Potentialsprung beim Verhältnis $Ag^{\cdot} : S_2O_3'' = 1:2$ beobachten; bis dahin bleibt die Lösung klar. Titriert man weiter, so scheidet sich Ag_2S aus, und man beobachtet, falls man rasch und bei 0° titriert, einen zweiten Sprung bei $Ag^{\cdot} : S_2O_3'' = 1:1$. Nur der erste ist für analytische Zwecke brauchbar; der zweite erfolgt zu spät. Nach Petit erhält man einen gut erkennbaren Sprung genau beim Verhältnis $Ag^{\cdot} : S_2O_3'' = 1:1$, wenn man die Thiosulfatlösung bei etwa 85—90° mit Silber titriert und durch Zusatz von Natriumacetat die nach $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$ entstehende Säure abfängt. (Daß Thiosulfat an sich nicht zersetzt wird, selbst wenn man es 1 Stunde mit Natriumacetat unter Zusatz von Essigsäure kocht, hat Petit durch besondere Versuche festgestellt.) Unter diesen Versuchsbedingungen scheidet sich auch bei Gegenwart von Chlorid zunächst nur Ag_2S ab, bis alles Thiosulfat zersetzt ist, erst dann beginnt die Abscheidung von AgCl, die beim Verhältnis $Ag^{\cdot} : (S_2O_3'' + Cl') = 1:1$ zu einem zweiten Potentialsprung führt. Es liefert also: Eine jodometrische Bestimmung das gesamte Thiosulfat, die Silbertitration in der Wärme bis zum ersten Sprung einen um so viel geringeren Verbrauch, als sich bereits Silber in der Thiosulfatlösung befand, und

[1]) Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés **9**, 273 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2489 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **48**, 87 T (1929). — [3]) Analyst **55**, 561 (1930). — [4]) Roczniki Chemji **12**, 112 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1807 (1932). — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 712 (1930). — [6]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1312 (1932). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 204 (1924).

die Fortsetzung der Silbertitration in der Kälte bis zum zweiten Sprung das Chlorid.

Während der Titration des Thiosulfats liefert jeder Silberzusatz zunächst eine kräftige Potentialänderung, die allmählich zurückgeht; Grund vermutlich: Der zunächst entstehende Silber-Thiosulfat-Komplex hat eine höhere Gleichgewichtskonzentration an Ag-Ionen, als sie der Löslichkeit des aus ihm entstehenden Ag_2S entspricht. Man muß also nach jedem Reagenszusatz Potentialkonstanz abwarten.

Ausführung der Bestimmung: Etwa 10 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung wurden mit 10—20 *ccm* n-Natriumacetatlösung versetzt, auf 125—150 *ccm* aufgefüllt, auf 85—90° erwärmt und unter gutem Rühren zunächst mit Zusätzen von 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung titriert. (Silberdrahtnetz als Titrier-Elektrode; die Kalomel-Bezugselektrode war durch ein Zwischengefäß und einen mit Sulfatlösung gefüllten Stromschlüssel angeschlossen.) Die Reagenszusätze erfolgten in Abständen von je 1 Minute, die Potential-Ablesungen je 15 und 55 Sekunden nach jedem Reagenszusatz. Wenn die Potentialschritte 30—40 Millivolt erreichten, wurden die Reagenszusätze auf 0,5 und entsprechend weiter auf 0,25, 0,1 und 0,05 *ccm* verkleinert, wobei man, um der Potentialkonstanz sicher zu sein, schließlich auf 2 Minuten Wartezeit überging. Nach dem Durchschreiten des ersten Wendepunktes wurde die Lösung abgekühlt und bis zum zweiten weitertitriert. — Beispiel: Eine unbekannte Menge Chlorsilber wurde in einer bekannten Menge Thiosulfat gelöst; statt der berechneten Menge von 19,90 *ccm* verbrauchte diese Lösung nur 11,60 *ccm* Silberlösung; es war also die der Differenz, 8,30 *ccm*, entsprechende Menge AgCl in ihr gelöst. Beim Weitertitrieren wurden für das Chlor, in guter Übereinstimmung hiermit, 8,40 *ccm* Silberlösung verbraucht.

Bromid oder Jodid enthaltende Thiosulfat-Lösungen können nicht in dieser Weise analysiert werden, weil entsprechend ihrer geringen Löslichkeit AgBr und gar AgJ sich immer schon mit dem Ag_2S ausscheiden. Dagegen können unlösliche Silberkomplexe anderer Art bestimmt werden, indem man sie in einer bekannten Menge Thiosulfat löst, und den Überschuß wie beschrieben zurücktitriert. Das Lösen wird durch Zusatz von Ammoniak sehr erleichtert; neutralisiert man dieses nachträglich mit Essigsäure, so ersetzt es das Natriumacetat.

Bestimmungen von Tri- oder Tetrathionat beschreiben F. Ishikawa und T. Murooka[1]). Versetzt man Lösungen dieser Salze mit überschüssigem Silbernitrat, so zersetzen sich die primär entstehenden Silbersalze nach den Gleichungen:

$$Ag_2S_3O_6 + 2\,H_2O = Ag_2S + 2\,H_2SO_4, \text{ bezw.}$$
$$Ag_2S_4O_6 + 2\,H_2O = Ag_2S + 2\,H_2SO_4 + S.$$

Es sind danach folgende Bestimmungsmöglichkeiten gegeben. Für Trithionat: Man versetzt die Lösung mit einer bekannten Menge Silbernitrat, erhitzt, bis sich das Silbersulfid unter Klärung der Lösung

[1]) Science Reports Tohoku Imp. Univ. [1] **21**, 527 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1815 (1933).

abgesetzt hat, gießt diese durch ein Filter ab, kocht das Sulfid mehrfach mit Wasser aus und filtriert diese Auszüge dazu. In der Gesamtlösung bestimmt man entweder das Silber durch Titration mit Rhodanid oder die gebildete Schwefelsäure mit Natronlauge. — Tetrathionat. Hier würde der kolloidal ausfallende Schwefel diese Art der Bestimmung stören. Die Lösung erhitzt man deshalb mit überschüssigem Silbernitrat so lange auf 70—100°, bis der Schwefel zusammengeballt ist, dann fügt man Chlorid zu und bestimmt darauf im Filtrat dieses Niederschlags die gebildete Säure. — Einfacher ist die potentiometrische Bestimmung. An einer Silber-Elektrode (elektrolytisch versilbertem Platindraht) können Tri- wie Tetrathionat bei 70° unter Zusatz von Natriumacetat mit Silbernitrat titriert werden; die Potentiale stellen sich gut ein, der Endpunkt ist scharf.

Redox-Titrationen. Sho-Chow Woo und Don M. Yost[1]) haben die Bestimmungsverfahren für vierwertiges Iridium untersucht [anläßlich einer Arbeit über die Gleichgewichtspotentiale H_2IrCl_4/H_2IrCl_6][2]). Als Ausgangsmaterial diente $(NH_4)_2IrCl_6$, das aufs sorgfältigste von allen anderen Platinmetallen befreit worden war und dann in H_2IrCl_6 übergeführt wurde. (Einzelheiten im Original.) Bei dem von M. Delépine[3]) beschriebenen Verfahren, Umsetzen mit Jodid und Titrieren des freiwerdenden Jods mit Stärke als Indikator, läßt die Eigenfarbe der Lösung den Umschlag schwer erkennen; dagegen ließ sich die Bestimmung sehr gut durchführen, wenn in salzsaurer Lösung (0,1—0,2 n) mit Benzol als Indikator in geeigneten Schüttelflaschen mit Schliffstopfen titriert wurde.

Ebenso gelingt die potentiometrische Bestimmung, Reduktion zur zweiwertigen Stufe mittels Titantrichlorids. In der Umschlagsgegend stellt sich das Potential etwas langsam ein; Zusatz von 2—3 *g* NaCl auf 50 *ccm* Lösung verbessert das. Der Potentialsprung am Endpunkt beträgt 250 Millivolt. (Titriert wurde mit 0,01 n-Lösung; wie groß der einzelne Reagenszusatz war, ist nicht angegeben.) — Die beiden Titrationsverfahren wurden mit der üblichen gravimetrischen Bestimmung, vorsichtigem Verglühen von $(NH_4)_2IrCl_6$ im H_2-Strom, verglichen; alle drei Methoden ergaben übereinstimmende Werte und entsprachen im Mittel der Formel $(NH_4)_2IrCl_6$ auf 0,3% genau.

Für eine Untersuchung über das elektrochemische Verhalten des Platins in salzsaurer Lösung hatte O. Stelling[4]) zweiwertiges Platin neben vierwertigem zu bestimmen. Es wäre zweckwidrig, diese Aufgabe nach den bis dahin allein untersuchten Reduktionsverfahren lösen zu wollen, etwa indem man mit Titan(3)-chlorid zunächst das vierwertige Platin zum zweiwertigen reduziert (1. Sprung) und dann die Gesamtmenge zum Metall (2. Sprung), wobei sich aus der Differenz des Verbrauchs die Menge des zweiwertigen Platins ergäbe. Abgesehen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 884 (1931). — [2]) Sho-Chow Woo, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 469 (1931). — [3]) Ann. Chim. [9] **7**, 277 (1917). — [4]) Svensk Kemisk Tidskrift **43**, 130 (1931).

von den allgemein gegen unnötige Anwendung von Differenzverfahren geltend zu machenden Bedenken, ist der erste Sprung hier nur bei ganz bestimmten Salzsäurekonzentrationen zu fassen, und der zweite Sprung erfolgt leicht bei einem Mehrverbrauch, weil das Titantrichlorid am fein verteilten Platin Wasserstoff entwickelt[1]). Stelling hat festgestellt, daß man leicht und mit gutem Ergebnis das zweiwertige Platin durch Bromat oder Permanganat aufoxydieren und den Endpunkt potentiometrisch erfassen kann. In einem Anfangsvolumen von 35 *ccm* und bei ungefähren Konzentrationen an Pt = 0,02 n, HCl = 2 n wurde bei 70—80° titriert; die Potentiale stellten sich augenblicklich ein, während bei Zimmertemperatur die Reaktion zu langsam verläuft. Theoretisch erforderlich waren 7,53 *ccm* der rund 0,1 n-Bromatlösung; verbraucht wurden 7,52 *ccm*; Umschlagspotential: 674 Millivolt gegen die n-Kalomel-Elektrode.

Stelling hat folgenden Potentialgang gemessen:

v = 7,40	7,50	7,60	7,70 *ccm*
ε = 504	521	839	847 Millivolt
ε =	17	318	8	„

und legt danach den Endpunkt auf das arithmetische Mittel zwischen 7,50 und 7,60 *ccm*, bezw. 521 und 839 Millivolt (wobei noch versehentlich das Umschlagspotential mit 780 statt 680 Millivolt gegeben wird. Bei sachgemäßer Auswertung[2]) erhält man die oben gegebenen Werte.

Mit Permanganat kann die Titration auch bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden, nur bei Titration mit 0,01 n-Lösung erfordert in der Endpunktsgegend die Potentialeinstellung einige Minuten. Ferner waren dann vom Reagensverbrauch 0,07 *ccm* für den Permanganatverbrauch der Salzsäure (? Fr. L. H.) abzuziehen.

Einige Tabellen zeigen, daß bei der Titration mit Bromat wie mit Permanganat, die Salzsäurekonzentration zwischen 2 n und 4 n schwanken kann, ohne die Ergebnisse zu gefährden.

Die Potentiometrie ist nicht nur unmittelbar von Nutzen, sondern auch vorzüglich geeignet, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen Umschlags-(Indikatoren)-Verfahren genaue Ergebnisse liefern können. Von der Titration des Antimons mit Permanganat ist bekannt, daß sie nur bei ganz bestimmten Mengen- und Konzentrationsverhältnissen an Schwefelsäure und Salzsäure durchführbar ist; ist zu wenig Säure zugegen, so scheidet sich basisches Salz aus; enthält die Lösung zu viel Salzsäure, so entfärbt sich am Endpunkt das Permanganat unter Chlorentwicklung. W. Pugh[3]) hat unter potentiometrischer Kontrolle des

---

[1]) Fr. Müller, diese Ztschrft. **69**, 167 (1926); W. D. Treadwell und M. Zürcher; Helv. Chimica Acta **10**, 281 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 229 (1928); Erich Müller und R. Bennewitz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **179**, 113 (1929); Erich Müller u. W. Stein, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 220 (1930); vergl. diese Ztschrft. **92**, 384 (1933). — [2]) Fr. L. Hahn, diese Ztschrft. **87**, 263 (1932). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1933, S. 1.

Titrationsverlaufs folgende Säuregehalte als günstig ermittelt; 20 *ccm* Lösung sollen enthalten:

	0	10	20	30	*ccm* konz. H_2SO_4
dazu	30—50	30—35	15—20	10—15	*ccm* konz. Salzsäure.

Bei potentiometrischer Endpunktermittlung können diese Gehalte beliebig überschritten werden. — Durch Auflösen von reinstem Antimon (Kahlbaum) in siedender Schwefelsäure, Verkochen von SO_2 und Auffüllen unter Zusatz von 125 *ccm* konz. Salzsäure auf 500 *ccm* wurde eine Antimonlösung hergestellt; eine Permanganatlösung, gegen sie titriert, wurde 0,09062 n und gegen Oxalat 0,09060 n gefunden.

Nach B. Stehlik[1]) kann Molybdat durch Titantrichlorid, durch Zink oder Blei oder am besten durch Zinn(2)-chlorid reduziert und darauf mit Cer(4)-sulfat unter Zugabe von ein wenig Mangansalz titriert werden. Die Titration wird bei 80° durchgeführt, in einer Lösung, die 50% an konz. Salzsäure enthält, und unter Kohlensäureatmosphäre. Die Potentialsprünge beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen und vom fünfwertigen zum sechswertigen Molybdän sind scharf.

N. Allen und N. H. Furman[2]) geben ein Verfahren zur Bestimmung von Fluorid, das zwar für die praktische Durchführung noch etwas heikel erscheint, aber wegen der Art der Endpunktanzeige Erwähnung verdient. — Cerofluorid ist recht unlöslich und würde sich gut zur potentiometrischen Titrierung von Fluoriden eignen, wenn sich eine Elektrode finden ließe, die auf einen der Reaktionspartner anspricht. Für Fluor-Ionen gibt es keine solche, und die Konzentrationsänderung der Cer(3)-Ionen etwa dadurch zu erfassen, daß man der Lösung etwas Cer(4)-salz zusetzt, ist deshalb nicht möglich, weil auch Cer(4)-fluorid noch recht schwer löslich ist. Schlämmt man jedoch in der Lösung ein wenig von dem leicht herstellbaren und sehr schwer löslichen Cero-Kalium-Ferrocyanid auf, $Ce(3)K[Fe(CN)_6]$, so wird die Konzentration der Ionen $[Fe(CN)_6]''''$ nach dem Massenwirkungsgesetz umgekehrt der Konzentration der Cero-Ionen sein, sich also am Ausgleich stark ändern, und setzt man ferner der Lösung etwas Kalium-Ferricyanid zu, das mit keinem der beteiligten Stoffe reagiert, so spricht ein in die Lösung tauchender Platindraht auf die Konzentrationsänderung richtig an. Man kann in dieser Weise 0,1—50 *mg* F gut und genau bestimmen, aber nur, wenn wenig Fremdsalze zugegen sind und die Lösung etwa 50%ig an Alkohol und auf einer Temperatur von 69—71° gehalten wird. Bei Reagenszusätzen von 0,02—0,05 *ccm* 0,1 n-Lösung beträgt der Potentialsprung am Endpunkt je nach der Menge des titrierten Fluors 20—90 Millivolt.

I. Tananaeff[3]) empfiehlt, zur Bestimmung von Zink die Lösung siedend heiß mit Kaliumferrocyanid zu fällen und den Überschuß des

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **4**, 418 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1976 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 90 (1933). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 86 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 465 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **93**, 466 (1933).

Fällungsmittels in Gegenwart von Kaliumbisulfat mit Permanganat zurückzumessen; das Verfahren soll auf 0,1—0,15% genau sein.

Um außerordentlich kleine Kupfergehalte in Nickelbädern, Lösungen von Na_2SO_4 oder dergleichen zu ermitteln, nimmt L. Tronstad[1]) an Lösungen gleicher Art und bekannter Zusammensetzung Eichkurven Konzentration/Potential auf, die gut reproduzierbar sind. Die Gehalte unbekannter Lösungen können dann durch eine einfache Potentialmessung auf etwa 10% genau ermittelt werden, eine Unsicherheit, die auch bei unmittelbarer Bestimmung kaum vermeidbar ist, da es sich um sehr kleine Mengen handelt (2—50 *mg/l*). Fr. L. Hahn.

Physikalische Meßmethoden. Grenzflächenspannungsmessung. Die Anwendung des Stalagmometers zur Messung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig haben L. J. Weber und J. Traube[2]) beschrieben.

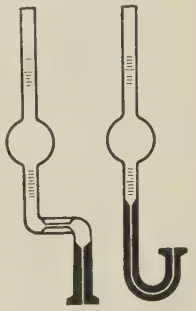


Abb. 6. Abb. 7.

Nebenstehend sind in Abb. 6 und 7 zwei Stalagmometer abgebildet, deren erstes dann benutzt wird, wenn die Außenflüssigkeit ein geringeres spezifisches Gewicht besitzt als die Innenflüssigkeit, während das zweite im umgekehrten Fall zur Anwendung gelangt. Aus der erhaltenen Tropfenzahl wird die dynamische Grenzflächenspannung (in Dynen bei 20°) nach der Formel

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{23} \cdot Z_{23}}{d_{23}} \cdot \frac{d_{12}}{Z_{12}}$$

berechnet. Darin bedeuten:

σ_{12} die gesuchte Grenzflächenspannung
σ_{23} eine bekannte Grenzflächenspannung
Z_{12} die gefundene Tropfenzahl
Z_{23} die der Grenzflächenspannung σ_{23} entsprechende Tropfenzahl
d_{12} das Gewicht, bezw. den Auftrieb der Phase 1 in Phase 2
d_{23} den Auftrieb der Phase 2 in Phase 3.

Für die Grenzflächenspannung σ_{12} des Wassers gegen Benzol gilt bei 20°:

Z_{12} = Tropfenzahl Wasser/Benzol = 8,5
d_{12} = Differenz der spezifischen Gewichte Wasser/Benzol:
0,998—0,879 = 0,119
Z_{23} = Tropfenzahl Wasser/Luft = 34,0
d_{23} = Differenz der spezifischen Gewichte Wasser/Luft:
0,998—0,001 = 0,997
σ_{23} = Grenzflächenspannung Wasser/Luft = 72,4.

Daraus ergibt sich $\sigma_{12} = \frac{72{,}4 \cdot 34{,}0}{0{,}997} \cdot \frac{0{,}119}{8{,}5} = 34{,}5.$

Es ist dagegen unstatthaft, die gefundenen Tropfenzahlen als unmittelbares Maß für die Größe der Grenzflächenspannung anzusehen.

[1]) Kong. Norske Vidensk. Selskab Forhandl. 4, 20 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 575 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **219**, 468 (1930).

Die nach der beschriebenen Methode bestimmten Grenzflächenspannungen des Wassers gegen verschiedene organische Flüssigkeiten stimmten gut mit den zuverlässigsten Werten anderer Autoren überein.

Magneto-optische Analyse. Die magneto-optische Analysenmethodik hat F. Allison[1]) erörtert. Diese kann sowohl bei qualitativen Bestimmungen, insbesondere zur Feststellung äußerst geringer Verunreinigungen, als auch für quantitative Bestimmungen mit einer unteren Empfindlichkeitsgrenze von 1 Teil in 10^{11} Teilen Anwendung finden. Ein Vorteil ist die Nichtbeeinflussung der Werte durch andere

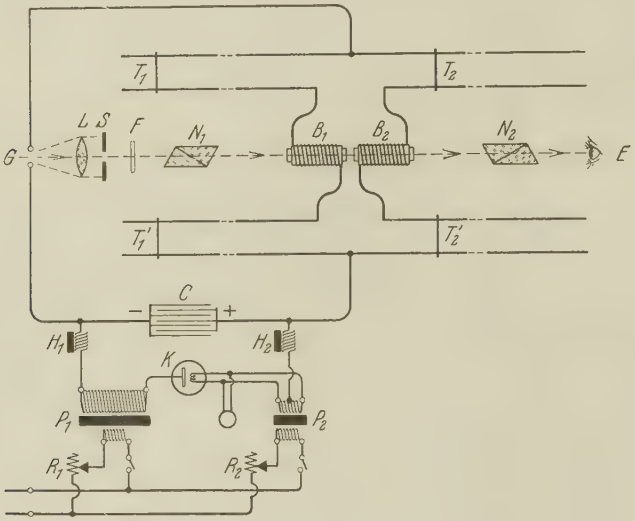


Abb. 8.

Substanzen. Ferner kann diese Methode zur Bestimmung der Zahl der Isotopen dienen, da die Zahl der charakteristischen Minima an Lichtintensität, abgesehen von wenigen Ausnahmen, gleich der Zahl der Isotopen eines Elementes ist.

Die benötigte Apparatur ist in Abb. 8 schematisch dargestellt. Ein Lichtstrahl G (zweckmäßig Licht der Linie Mg 4481 Å) wird durch ein optisches System, bestehend aus der Linse L, Spalt S, Farbfilter F und Nicolprisma N_1, darauf durch die Untersuchungskammern B_1 und B_2 und zum Schluß durch das Nicolprisma N_2 nach dem Auge oder einer photoelektrischen Zelle E geleitet. Die Leitungssysteme T_1T_1' und T_2T_2' besitzen je eine Drahtlänge von etwa 20 *m*. Die Entladungen des Kondensators C bewirken in den Drahtspulen der Kammern B_1 und B_2 magnetische Felder. Als Stromquelle dienen die Hochspannungstransformatoren P_1 und P_2; R_1 und R_2 stellen zwei verschiebbare Widerstände und H_1

[1]) Physical. Rev. **30**, 66 (1927); **35**, 285 (1930); **36**, 1097 (1930); **37**, 1003, 1178 (1931); Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 9 (1932).

und H_2 Induktionswiderstände dar. K ist eine Gleichrichterröhre. Die Methode beruht darauf, daß man die Drahtlänge für das System T_2T_2' ermittelt, bei der das durch die Zellen B_1 und B_2 hindurchtretende Licht ein Intensitätsminimum aufweist. Aus dieser ergibt sich die Zeit, um die sich der Durchgang des Lichtstrahls infolge Einschaltung von B_2 verzögert. Die Eichung erfolgt mittels Lösungen bekannter Stoffe, wobei zwecks Vermeidung einer Beeinflussung der Werte durch geringe Verunreinigungen Konzentrationen von 1 Teil in 10^{11} Teilen verwendet werden.

Die Verzögerung des Lichtdurchganges ist für Reihen gleicher Anionen abhängig vom Äquivalentgewicht der Kationen, für Salze gleicher Kationen abhängig vom Äquivalentgewicht der Anionen. In Abb. 9 sind beispielsweise die entsprechenden Kurven für Chloride, Nitrate, Sulfate und Hydroxyde zusammengestellt, die durch Eichung einer Apparatur mit 50 verschiedenen Kationen enthalten worden sind.

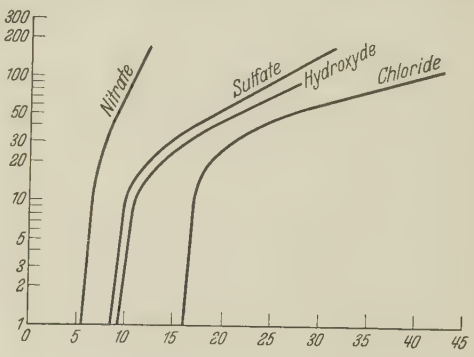


Abb. 9.

Die Anwesenheit fremder Substanzen ist ohne Einfluß auf die erhaltenen Ergebnisse; es ist bei der quantitativen Analyse nur notwendig, die Kationen als Salze mit gleichen Anionen anzuwenden. Am zweckmäßigsten werden die Äquivalentgewichtsbestimmungen mit Chloriden durchgeführt, deren Kurve die größte Neigung besitzt.

Für die quantitative Bestimmung ist zunächst die Empfindlichkeit der Meßmethode für das entsprechende Kation, bezw. Anion festzulegen, die bei einer Konzentration von etwa $1:10^{12}$ bis $1:10^{13}$ liegt.

Die zu untersuchende Lösung wird darauf soweit verdünnt, daß das Minimum gerade noch erkennbar ist; daraus wird die Konzentration errechnet. Dieses Erkennen der gerade noch sichtbaren Bildung eines Minimums erfordert jedoch besondere Übung.

Um zu prüfen, ob diese Methode auch für die Bestimmung der Zahl von Isotopen anwendbar ist, stellte Allison von zahlreichen Elementen in Form ihrer Kationen die Zahl der Minima fest; er erhielt gute Übereinstimmung zwischen der Zahl der Minima und der der bekannten Isotopen. H. Brückner.

Schmelzpunktsbestimmungen. Zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung wäßriger, insbesondere proteinhaltiger Lösungen haben W. C. Stadie und F. W. Sunderman[1]) eine Apparatur folgender Art vorgeschlagen:

[1]) Journ. of Biol. Chem. 91, 217 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 3362 (1931).

Ein Kühlgefäß und ein Gleichgewichtsgefäß sind durch ein an den Böden angeschmolzenes, nach oben hin abgebogenes U-Rohr starr verbunden, das am Scheitel einen Dreiwegehahn enthält und dessen drittes Rohr zu einer Saugpumpe führt.

In das Kühlgefäß wird die zu untersuchende Lösung eingefüllt, in das Gleichgewichtsgefäß werden 10—15 bohnengroße Eisstückchen und 10—15 *ccm* Wasser gegeben. Das gesamte Aggregat wird in einem Salzbad mit einer Genauigkeit von $0{,}1^0$ auf den Schmelzpunkt der Lösung abgekühlt, das Wasser aus dem Gleichgewichtsgefäß abgesaugt und das Eis dreimal mit je 3 *ccm* der Lösung gewaschen. Darauf drückt man 10 *ccm* der abgekühlten Lösung in das Gleichgewichtsgefäß hinüber und gleicht die Badtemperatur der Innentemperatur des Gleichgewichtsgefäßes an. Der innerhalb 5 Minuten auf $0{,}001^0$ konstant bleibende Wert wird als Schmelzpunkt angenommen.

Die Versuchsfehler liegen sämtlich innerhalb des Ablesungsfehlers. Im Anschluß daran bestimmten die gleichen Verfasser[1]) mit dieser Apparatur den osmotischen Koeffizienten des Natriums in Lösungen von Natriumhämoglobinat und den des Natriumchlorids in Hämoglobinlösungen.

Der osmotische Koeffizient der Natrium-Ionen in Lösungen von Natriumhämoglobinat ist im Konzentrationsbereich von 3,3—22,9 Millimol Hämoglobin und 5,8—117 Millimol Natrium je *kg* Wasser ziemlich konstant und beträgt im Mittel 0,75.

Der osmotische Koeffizient von Natriumchlorid wurde mit $1{,}012 \pm \pm 0{,}005$ ebenfalls ziemlich konstant gefunden, und zwar sowohl in reduziertem wie oxydiertem Kohlenoxyd-, Cyan- und Methämoglobin, wobei das Molekulargewicht des Hämoglobins mit 64000 eingesetzt ist. Ferner wurde angenommen, daß das Alkali auf den Anteil des Hämoglobins an der Gesamtgefrierpunktsdepression keinen Einfluß besitzt.

Ein neuer Schmelzpunktbestimmungs- und Hilfsapparat zur Erleichterung des Arbeitens mit winzigen Substanzmengen von W. Friedel[2]) beruht auf dem Prinzip der Anwendung eines mit Bohrungen versehenen Metallblockes. Der Verfasser hat gefunden, daß derartige Apparate infolge ihrer besseren Wärmeleitfähigkeit die Flüssigkeitsbäder sowohl hinsichtlich der Meßgenauigkeit als auch hinsichtlich der Konstanz der Meßergebnisse übertreffen.

Bei der Neukonstruktion besteht der cylindrische Metallblock aus Kupfer und enthält je eine achsiale Bohrung zur Aufnahme des Thermometers sowie des Schmelzpunktröhrchens. Zur Erleichterung des Arbeitens ist ferner hinter dem Schaukanal eine Lichtquelle angebracht; das Licht wird durch eine Kondensorlinse auf das Schmelzpunktröhrchen konzentriert; darauf wird mittels eines Projektionsobjektivs ein stark vergrößertes Bild der Substanz auf eine davor befindliche Metallscheibe projiziert. Die Betrachtung der letzteren ist viel angenehmer als die

[1]) Journ. of Biol. Chem. **91**, 227 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3362 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **209**, 65 (1929).

der ursprünglichen Substanz mittels des unbewaffneten Auges oder mit einer Lupe. Eine zusätzliche Erwärmung der Substanzprobe durch Wärmestrahlung kommt bei der geringen Intensität der benötigten Lichtquelle (15 Wattlampe) nicht in Betracht. Durch Einschalten schwach gefärbter Lichtfilter kann in manchen Fällen ferner die Wahrnehmbarkeit irgendwelcher Veränderungen der Substanz gesteigert werden.

Die Heizung des Apparates erfolgt mit Gas, die Regulierung des Temperaturanstiegs auf etwa 25° je Minute bis etwa 10° unterhalb des erwarteten Schmelzpunktes, darauf mit etwa 0,5° je Minute. Die Herstellung des Apparates erfolgt von der Agema A.-G., Berlin N., Ziegelstraße 28/29.

Einen neukonstruierten Aluminiumblockapparat für Schmelzpunktbestimmungen mit elektrischer Heizung hat P. Muller[1]) beschrieben. Mit diesem wird eine Temperatursteigerung von 300° bereits innerhalb 35—40 Minuten erzielt, wobei der genaue Wert an ein oder zwei in 0,1° geteilten Thermometern abgelesen werden kann. Die Oberfläche des Blocks ist poliert, sodaß bei Beobachtung mit einer Lupe das Schmelzverhalten bis herab zu 0,2 *mg* Substanz festgestellt werden kann.

Bei Schmelzpunktbestimmungen haben M. Matsui und H. Kato[2]) mit einem Apparat folgender Art gute Erfolge erzielt.

Ein vergoldeter Kupferbarren besitzt eine schmale Rinne, in die die zu untersuchende Substanz eingefüllt wird. Der Barren, der etwa in der Mitte ein Kupfer-Konstantanelement eingebaut enthält, wird an einem Ende mittels einer Flamme stetig erwärmt. An einem Galvanometer wird dann der Temperaturpunkt abgelesen, bei dem die Grenze zwischen fester und geschmolzener Substanz gerade die Stelle des Thermoelementes erreicht. Der Apparat arbeitet schnell und auf 0,02° C genau. Im einzelnen wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet:

Benzophenon	48,27°	Acetanilid	115,60°
Naphthalin	80,42°	Benzoesäure	120,93°
α-Naphthol	96,35°	Cholesterin	147,4°.

H. Brückner.

Dampfdruckbestimmungen. Eine einfache Methode zur Messung kleiner Dampfdrucke mittels des Vakuskops hat W. v. Meyeren[3]) mitgeteilt.

Das Vakuskop (siehe Abb. 10) stellt ein Glasgefäß mit Quecksilberfüllung dar, das mittels eines dickwandigen Schlauchs bei a mit der Vakuumapparatur verbunden wird. Die Öffnung b ragt in die Mitte des Gefäßes g hinein, damit das Quecksilber in keiner Lage ausfließen kann.

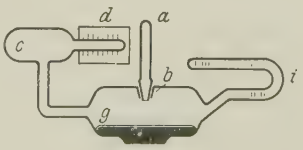


Abb. 10.

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **13**, 322 (1931). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan Suppl. **35**, 169 B (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 250 (1932). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **160**, 272 (1932).

Zur Messung von Drucken von 1—80 *mm* Hg-Säule wird das Vakuskop mit seinem Schenkel i nach unten gedreht, sodaß dieser Teil als ein abgekürztes Barometer dient. Zur Messung der Drucke von 4—0,01 *mm* Hg, bezw. von 15—0,02 *mm* Hg[1]) wird das Vakuskop derart gekippt, daß das Röhrchen c nach unten ragt. In dieser Lage komprimiert das Quecksilber sämtliche in c und d befindliche Gase in das Röhrchen d, worauf eine hinter diesem angeordnete Skala es gestattet, den der Einstellung der Quecksilberkuppe entsprechenden Druck direkt abzulesen.

Mittels dieses Apparates wurden folgende Wasserdampfdrucke über Schwefelsäure-Wassergemischen in *mm* Hg gemessen:

Dichte der Säure bei 15° C	Temperatur								
	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
1,5111	0,70	1,05	1,51	2,11	2,92	4,00	—	—	—
1,5654	0,30	0,48	0,75	1,10	1,55	2,17	3,05	—	—
1,6215	0,12	0,15	0,23	0,40	0,66	1,03	1,46	2,04	2,80

Eine Drehwaagenmethode zur Messung kleinster Dampfdrucke der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-5} *mm* Hg haben K. Neumann und E. Völker[2]) angegeben. Dieses neue absolute Manometer ist für diesen Druckbereich in bezug auf Einfachheit und vor allem Schnelligkeit den bisherigen Verfahren überlegen, indem es gestattet, eine Dampfdruckkurve von 12—15 Meßpunkten in 6—8 Stunden aufzunehmen.

Die Methode beruht auf folgendem Prinzip. Die Substanz wird in ein Glasgefäß mit verschließbarem Einfülltubus gebracht. Dieses wird an einem Torsionsfaden in einen umgebenden Glasbehälter gehängt und dieser, der sich innerhalb eines Thermostaten befindet, evakuiert. Der aus den seitlichen Löchern (Durchmesser etwa 0,3—0,5 *mm*) der beiden dünnwandigen Kugeln des die Substanz enthaltenden Gefäßes austretende Dampf dreht das Gefäß aus der Ruhelage heraus. Aus dem Drehungswinkel und der Direktionskraft des Torsionsfadens läßt sich das Drehmoment und daraus der Dampfdruck berechnen. Einzelheiten sind im Original ersichtlich. H. Brückner.

Eine einfache Apparatur zur Bestimmung von festen flüchtigen Substanzen, wie Naphthalin, p-Dichlorbenzol und Campher, in Drogen und ähnlichen Stoffen hat Leslie Hart[3]) beschrieben.

Das zu untersuchende Produkt wird in eine Petrischale gefüllt, auf die eine zweite gleiche Schale aufgelegt wird, wobei beide Schalenränder passend geschliffen sein müssen. Die untere Schale wird auf eine Heizplatte aufgelegt, die obere durch einen gekühlten Luftstrom kalt gehalten, sodaß die sublimierenden Stoffe auf letzterer haften bleiben.

[1]) Der Apparat wird in 2 Größen geliefert. — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **161**, 33 (1932). — [3]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 6, 14 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2353 (1932).

Diese Methode läßt sich selbst für quantitative Bestimmungen mit Erfolg anwenden. H. Brückner.

Destillation. Eine Beschreibung der Entwicklung der Methoden zur exakten fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen hat W. J. Podbielniak[1]) gegeben und im Anschluß daran die von ihm ausgearbeitete Apparatur eingehend besprochen.

Diese ist geschaffen worden zur exakten Analyse von Naturgas, Naturgasgasolin und sonstigen Gemischen von Kohlenwasserstoffen, sie eignet sich jedoch auch zur Untersuchung anderer kondensierter Gasgemische.

Im einzelnen werden zwei Typen beschrieben, Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Fraktionierapparate mit einem Arbeitsbereich von —180 bis + 500° C. Die Fraktionierschärfe ist sehr groß; so können Gemische mit Siedepunktsdifferenzen von 5° quantitativ getrennt und Bestandteile von größeren Siedepunktsunterschieden noch in Mengen von 0,5% des Gemisches isoliert werden. Besonders zu erwähnen sind hierbei die langen Auffangbüretten für die einzelnen Fraktionen mit Wassermantel zur Erhaltung der gewünschten Arbeitstemperatur und ein neuartiger Dampf-Flüssigkeitsscheider oberhalb der Destillierkolonne.

Heizung und Temperaturkontrolle erfolgen elektrisch, bei Tieftemperaturapparaten ist ferner ein Vakuumregler eingebaut.

Einzelheiten können infolge der Kompliziertheit der Bauweise im Rahmen dieses Berichts nicht besprochen werden, sodaß auf das Original verwiesen werden muß.

Eine Beschreibung von Temperatur- und Druckmeßgeräten und Regulatoren für Destillierkolonnen hat M. Pérard[2]) gegeben. Auch hier muß auf das Original verwiesen werden.

Probedestillationen werden nach einem Vorschlag von A. G. Peterkin jr. und S. W. Ferris[3]) zweckmäßig im Vakuum durchgeführt, da sich hierbei besser übereinstimmende Ergebnisse erhalten lassen. Eine zweckmäßige Apparatur, die auf Vorschlägen des Bureau of Mines[4]) basiert, besteht aus einem 250 *ccm* fassenden Claisenkolben nebst Kühler, Meßcylinder als Vorlage, Manometer und Vakuumpumpe. Das Vakuum von 10 *mm* wird mittels eines Vakuumregulators konstant gehalten.

Angewendet werden jeweils 100 *ccm* der Flüssigkeit; die Erhitzungsgeschwindigkeit wird auf 5 *ccm* Destillat je Minute eingestellt. Bestimmt wird die Temperatur beim Erscheinen des ersten Tropfens sowie bei je 5, 10, 15 bis 95% Destillatmenge.

Das Prinzip einer Apparatur zur Konstanthaltung des Vakuums bei Vakuumdestillationen nach L. M. Ellis[5]) ist folgendes.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 177 (1931). — [2]) Chim. et Ind. **25**, 286 (1931). — [3]) Ind. Eng. Chem. **17**, 1248 (1925). — [4]) Bureau of Mines, Bull. **207**, 35 (1922). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 318 (1932).

Die Steuerung der Vakuumpumpe erfolgt über ein Quecksilbermanometer, in dessen beide Schenkel je eine Stromzuführung eingeschmolzen ist. Sobald der Druck im System einen bestimmten Wert erreicht hat, schließt die im einen Schenkel des Manometers ansteigende Quecksilbersäule einen Stromkreis von 6 Volt, der über ein Relais wiederum den Stromkreis des Motors der Vakuumpumpe einschaltet. Nachdem das gewünschte Vakuum erreicht ist, wird durch das Absinken des Quecksilberfadens der Primär- und damit auch der Sekundärstromkreis wieder unterbrochen. H. Brückner.

Ebullioskopie. Die Konstruktion verschiedener Präzisionsebullioskope hat W. Swietoslawski[1]) veröffentlicht. Hinsichtlich der Konstruktion der einzelnen Typen sei auf das Original verwiesen.

Mit Hilfe des Präzisionsebullioskops von W. Swietoslawski (s. vorstehendes Referat) haben M. Centnerszwer und M. Laźniewski[2]) die Siedekonstanten verschiedener Lösungsmittel nachgeprüft. Messungen der Siedekonstante von Benzol (100 *g*) mit Benzil und Anthracen ergaben einen Wert von 26,42°, während sich aus den Verdampfungswärmen im Mittel 26,38° errechnen. Für Chloroform vom Siedepunkt 61,117° wurde mit den gleichen Substanzen eine Siedekonstante von 38,02° gegenüber einer errechneten von 37,66° erhalten.

Für Alkylammoniumsalze in Chloroformlösung wurden nach dieser Methode folgende Molekulargewichte bestimmt: Isobutylammoniumchlorid 468,9, Isobutylammoniumbromid 723,3, Diisobutylammoniumchlorid 338,6, Diisobutylammoniumbromid 418,3. Das Verhältnis dieser experimentell bestimmten scheinbaren Molekulargewichte zu den theoretischen (109,5, 153,9, 166,5, 209,9) betrug (bei gleicher Reihenfolge) 4,28 (bezw. 4,70, 2,04, 1,99):1. Der Assoziationsgrad der Monoalkylammoniumsalze ist demnach und in Übereinstimmung mit der Waldenschen Regel höher als der der Dialkylammoniumsalze. Bei einer Untersuchung dieser Salze ist jedoch die Gegenwart selbst von nur geringen Spuren Wasser sorgfältig auszuschließen, da andernfalls eine starke Verringerung des Assoziationsgrades eintritt. Ferner wurde es als allgemein zweckmäßig festgestellt, die zu untersuchenden Substanzen zuvor nochmals aus dem für die Ebullioskopie zur Anwendung gelangenden Lösungsmittel umzukrystallisieren.

Ein Differentialebullioskop mit Dephlegmator sowie seine Anwendung zur Bestimmung von Siede- und Kondensationstemperaturen hat W. Swietoslawski[3]) kürzlich beschrieben.

Dieser Apparat besteht aus einem Siedekolben und zwei breiteren Rohren mit eingeschmolzenem Reagensglas; in jedem Reagensglas ruht ein Thermometer in Quecksilber. Zwischen den beiden Rohren ist ein Kugeldephlegmator angebracht. Verwendung findet diese Apparatur

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 1563 (1931). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **160**, 257 (1932). — [3]) Roczniki Chemji **10**, 570 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1481 (1931).

zur Untersuchung solcher flüssiger Systeme, die in reinem Zustand gleiche Siede- und Verflüssigungstemperaturen besitzen wie chemisch reine Stoffe, eutektische Zweiphasensysteme, azeotrope Gemische.

Wenn die Art der Verunreinigung einer Flüssigkeit bekannt ist, kann ferner aus der Differenz Siedetemperatur — Kondensationstemperatur deren Anteil quantitativ bestimmt werden.

Die Verwendbarkeit dieser Methode wird durch Untersuchungen von Methylalkohol, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und azeotropen Gemischen von Aceton-Schwefelkohlenstoff nachgewiesen.

Bei der Anwendung von Aceton in der ebullioskopischen Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes hat St. Bakowski[1]) gefunden, daß die dabei erhaltenen Werte sehr gut mit denen der Exsiccator- und Xylolmethode übereinstimmen. Für adsorbiertes Wasser werden jedoch zu niedrige Zahlen erhalten, für Substanzen, die in Aceton löslich sind, zu hohe.

Ein völlig gleiches Ergebnis wurde unter Verwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel erhalten.

Zur Identifizierung fester Stoffe, die sich in ihrem Schmelzpunkt bereits zersetzen, hat J. O. Halford[2]) folgende Methode vorgeschlagen. Den zu untersuchenden Stoff löst man ebenso wie die reine Substanz, deren Vorliegen vermutet wird, getrennt im gleichen Lösungsmittel bis zur Sättigung und bestimmt die Siedepunktserhöhungen der beiden Lösungen sowie eines Gemisches derselben. Wenn die beiden Substanzen gleich sind, stimmen sämtliche drei Siedepunktserhöhungen überein. Diese Methode ist vor allem anwendbar zur Untersuchung von Isomeren und komplizierten Stickstoffverbindungen. Die Genauigkeit der Methode für derartige Stoffe ist z. B. aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Siedepunktserhöhung von Methyl- und Äthylalkohol bei deren Sättigung mit isomeren Aminosäuren, sowie Gemischen derselben.

	l-Leucin	d-l-Leucin	d-l-Isoleucin	l-Leucin + d-l-Leucin	d-l-Leucin + d-l-Isoleucin	d-l-Isoleucin + l-Leucin
Methylalkohol .	0,033	0,031	0,040	0,043	0,050	0,063
Äthylalkohol .	0,019	0,013	0,025	0,025	0,037	0,037

H. Brückner.

Diffusion. P. van Campen[3]) hat einen Apparat zur raschen Bestimmung des osmotischen Druckes von kolloiden Lösungen beschrieben. Dieser besteht aus einer zwischen zwei Messingringen und Kupfergaze fest montierten Kollodiummembran; zur Bestimmung

[1]) Roczniki Chemji **11**, 269, 490 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2758 (1931). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2640 (1931). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 915 (1931).

des osmotischen Druckes werden der Überdruck des Lösungsmittels und die Geschwindigkeit der Durchdringung der Membran durch das Lösungsmittel bei diesem Druck gemessen. Für die Durchführung einer Bestimmung, die etwa 30 Minuten dauert, sind nur 10 *ccm* Lösung erforderlich. Das Molekulargewicht von Hämoglobin wurde nach dieser Methode zu 17000 ± 1000 bestimmt. H. Brückner.

Refraktometrie. Über Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren hat A. Mayrhofer[1]) einen eingehenden Beitrag geliefert. Es ist dem Verfasser vor allem gelungen, an Stelle der bisher üblichen Einbettungsflüssigkeiten Standardreihen aus nur wenigen Flüssigkeitsreihen zu schaffen, die eine möglichst große Reichweite im Intervall des Brechungsvermögens, andauernde Konstanz der Gemische in bezug auf die Höhe des Brechungsindex und, wenn möglich, chemische Indifferenz gegenüber anderen Substanzen besitzen sollen.

Als Standardgemische werden im einzelnen folgende vorgeschlagen:

Wasser — Glycerin (Reichweite $n_{20} = 1{,}333$—$1{,}465$).

Glycerin Teile	Wasser Teile	n_{20}
10	—	1,465
6	4	1,416
4	6	1,389
2	8	1,361

Cineol — reinstes Paraffinöl (Reichweite $n_{20} = 1{,}456$—$1{,}482$).

Paraffinöl . . . $n_{20} = 1{,}482$
Cineol . . . . . $n_{20} = 1{,}456$

Die Brechungsindices von Gemischen dieser beiden Flüssigkeiten lassen sich nach der Mischungsregel errechnen.

Paraffinöl — α-Monobromnaphthalin
(Reichweite $n_{20} = 1{,}482$—$1{,}658$).
α-Monobromnaphthalin . . $n_{20} = 1{,}658$
Paraffinöl . . . . . $n_{20} = 1{,}482$

α-Monobromnaphthalin — Jodmethylen
(Reichweite $n_{20} = 1{,}658$—$1{,}740$).

α-Monobromnaphthalin Teile	Jodmethylen Teile	n_{20}
4	1	1,668
3	2	1,682
2	3	1,697
1	4	1,718
Jodmethylen, reinst destilliert		1,740
Jodmethylen, leicht rosa gefärbt		1,742

[1]) Mikrochemie **9**, 52 (1931).

Für besonders hohe Brechungsexponenten haben sich ferner folgende Gemische als geeignet erwiesen:

Paraffinöl — Bromoform (Reichweite $n_{20} = 1{,}482—1{,}597$).

Paraffinöl	Bromoform	n_{20}
1	2	1,554
1	3	1,566
1	4	1,570

α-Monobromnaphthalin — Bromoform (Reichweite $n_{20} = 1{,}597—1{,}658$).

α-Monobromnaphthalin Teile	Bromoform Teile	n_{20}
4	1	1,646
1	1	1,628
1	2	1,6175
1	4	1,6095

Bromoform — Jodmethylen (Reichweite $n_{20} = 1{,}658—1{,}750$).

Bromoform Teile	Jodmethylen Teile	n_{20}
1	1	1,668
4	1	1,625

Auf Grund zahlreicher refraktometrischer Messungen wurden für die in Betracht kommenden Flüssigkeiten und Gemische folgende durchschnittliche Temperaturkoeffizienten ermittelt:

Flüssigkeit	Temperaturbereich ^{0}C	Temperaturkoeffizient je 1^0C
Wasser	20—40	etwa 0,00015
Glycerin, reinst	15—36	0,00025—0,0003
Cineol	15—36	0,00036—0,0004
Paraffinöl, reinst	10—20	0,00025—0,0003
„ „	20—30	0,0004
Bromoform	15—30	0,0006 —0,00067
α-Monobromnaphthalin	15—30	0,0004 —0,0005
Jodmethylen	15—40	0,0005 —0,0007
Glycerin + Wasser		
Glycerinreiche Gemische	15—30	0,0002 —0,0003
Wasserreiche Gemische	15—30	etwa 0,0002

Flüssigkeit	Temperaturbereich °C	Temperaturkoeffizient je 1° C
Cineol — Paraffinöl	15—30	0,00035—0,0004
Paraffinöl — α-Monobromnaphthalin .	15—30	0,0004 —0,0005
Paraffinöl — Bromoform	15—30	0,00045—0,0005
α-Monobromnaphthalin — Bromoform .	15—30	0,00054—0,0006
Jodmethylen — α-Bromnaphthalin . .	15—30	0,0005 —0,0006
Jodmethylen — Bromoform	15—30	0,0006 —0,00065

H. Brückner.

Das Wärmeleitvermögen der gesättigten normalen primären Alkohole bis zu neun Kohlenstoffatomen hat M. Daniloff[1]) bei Atmosphärendruck und bei Temperaturen von 30, 75 und 100° C untersucht. Die erhaltenen Werte sind im Original einzusehen. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. W. M. Hartmann.

Für die Untersuchung von Zinklegierungen sind von der American Society for Testing Materials[2]) folgende Methoden ausgearbeitet und als Standardmethoden vorgeschlagen worden.

a) Kupferbestimmung. 20 *g* Späne der zu untersuchenden Legierung werden in einem 600 *ccm* fassenden Becherglas nach Übergießen mit 200 *ccm* Wasser durch allmähliche Zugabe von 75 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) gelöst; die Lösung wird bis zur vollständigen Vertreibung der Stickoxyde zum Sieden erhitzt und in einem Meßkolben mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt.

In 25 *ccm* der Lösung wird der Kupfergehalt durch Elektrolyse mit Platinelektroden bei 1 Amp. Stromstärke und 2—2,5 Volt Spannung bestimmt.

b) Aluminiumbestimmung. 1. *Exakte Methode.* 25 *ccm* obiger Lösung werden in einem 400 *ccm* fassenden Becherglas mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird bis nahezu zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 *ccm* destilliertem Wasser aufgenommen, die überschüssige Säure mit 20%iger Natronlauge in Gegenwart von Methylorange als Indikator neutralisiert, die Lösung mit 20%iger Schwefelsäure schwach angesäuert und auf ein Volumen von 200 *ccm* verdünnt. Durch die Lösung leitet man 30—40 Minuten lang einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff, filtriert den Niederschlag ab und wäscht letzteren mit kaltem Wasser nach. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt; darauf gibt man 5 *ccm* konz. Salpetersäure zu, läßt erkalten, fügt 10 *g* Ammoniumchlorid zu, verdünnt die Lösung auf 300 *ccm*,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1328 (1932). — [2]) Laboratoriumspraxis **7**, 141 (1930).

neutralisiert mit Ammoniak (D 0,90) gegen Methylorange gibt noch zwei überschüssige Tropfen Ammoniak zu, erhitzt zum Sieden und läßt 1 Minute lang kochen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure aufgelöst und nochmals nach Verdünnen der Lösung durch Zugabe von Ammoniak ausgefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird in einem Platintiegel geglüht und gewogen. Neben Al_2O_3 enthält der Rückstand ferner Fe_2O_3 und TiO_2. Der Eisengehalt wird in einer Parallelbestimmung (s. u.) getrennt festgestellt und abgezogen, das Titan entweder ebenfalls als Aluminium gerechnet oder nach Abtrennung mit Wasserstoffsuperoxyd colorimetrisch bestimmt.

2. *Betriebsmethode.* 25 *ccm* der Lösung werden mit 10 *g* Ammoniumchlorid und 300 *ccm* Wasser versetzt; darauf neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak (D 0,90), gibt noch einen geringen Überschuß zu und läßt 1 Minute lang kochen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, nochmals in verdünnter Salzsäure und 5 *g* Ammoniumchlorid gelöst und wieder gefällt.

Die Berechnung des Aluminiumgehaltes erfolgt nach der Formel:

$$[(A—B).100 — 1{,}4.C].0{,}5294 = \% \text{ Aluminium}.$$

Darin bedeuten: A Gewicht des Tiegels mit Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2,
B Leergewicht des Tiegels,
C % Eisengehalt der Probe.

c) Magnesiumbestimmung. Man versetzt 50 *ccm* der Ausgangslösung (= 2 *g*) mit 10 *g* Ammoniumchlorid, 10 *ccm* Bromwasser und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 300 *ccm*. Die Lösung wird nunmehr schwach ammoniakalisch gemacht und zum Sieden erhitzt; der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißer verdünnter Ammoniumchloridlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1:4) gelöst und nochmals unter gleichen Bedingungen ausgefällt. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 300 *ccm* eingedampft. Diese eingeengte, noch heiße Lösung versetzt man mit 15 *ccm* einer gesättigten Lösung von Natriumammoniumphosphat, läßt sie abkühlen und fällt das Magnesiumammoniumphosphat durch langsame Zugabe von 60 *ccm* Ammoniak (D 0,90) unter ständigem Rühren aus. Der Niederschlag soll 12 Stunden lang stehen; er wird darauf abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1:10) ausgewaschen und nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Filtrat nebst dem Waschwasser kann weggetan werden. Der salzsauren Lösung des Niederschlags werden 2 *g* Ammoniak und 5 *ccm* der gesättigten Phosphatlösung zugegeben, die Lösung wird mit Wasser auf 125 *ccm* verdünnt und mit überschüssigem Ammoniak alkalisch gemacht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak (1:10) ausgewaschen und im Porzellantiegel geglüht. Die Berechnung des Magnesiumgehaltes erfolgt nach der Gleichung

$$\% \text{ Mg} = \frac{g \text{ Niederschlag}}{2} . 0{,}2184 . 100.$$

d) Eisenbestimmung. 10 *g* der Probe werden in einem 400 *ccm* fassenden Becherglas in einem Gemisch von 60 *ccm* Wasser und 40 *ccm* 50%iger Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht; die Lösung wird abgekühlt, durch einen Wattebausch in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben filtriert. Der zurückbleibende Metallschwamm wird mit destilliertem Wasser nachgewaschen; er enthält nur ungelöstes Kupfer und wird nicht benötigt.

Die Lösung wird nach Zugabe von 5 *g* chemisch reinem Zink, unter Abschließen des Kölbchens mittels eines Bunsenventils, reduziert, schnell in einen Erlenmeyerkolben filtriert und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. In einer Blindprobe muß der Permanganatverbrauch des Zinks bestimmt und dieser Wert von dem obigen abgezogen werden.

e) Cadmiumbestimmung. 500 *g* der Probe werden in einem 2500 *ccm* fassenden Kolben mit 1000 *ccm* Wasser versetzt und durch langsame Zugabe von Schwefelsäure (1:1) in Lösung gebracht. Die Lösung wird nach Stehen über Nacht abfiltriert und das Filtrat weggetan.

Den Rückstand löst man in verdünnter Salpetersäure (1:1), verkocht die Stickoxyde, läßt die Lösung erkalten und entfernt den Kupfergehalt der Lösung durch Elektrolyse. Den Elektrolyten versetzt man darauf mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1); engt die Lösung bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein und verdünnt mit Wasser auf 1000 *ccm*. Durch die Lösung leitet man etwa 20 Minuten lang einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom. Wenn keine Fällung erfolgt, stumpft man die überschüssige Säure durch tropfenweise Zugabe von etwas Ammoniak ab, bis die Fällung eintritt. Der erhaltene Sulfidniederschlag wird abfiltriert und in verdünnter Salzsäure (3:7) gelöst. Zu der Lösung gibt man 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu, dampft diese bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln ein; darauf verdünnt man den Rückstand mit 200 *ccm* Wasser, fällt wie oben das Cadmiumsulfid aus und wiederholt die Ausfällung nochmals. Der Niederschlag wird nunmehr auf einen gewogenen Goochtiegel abfiltriert; der Tiegel wird bei 110° getrocknet, ehe er zur Wägung gelangt.

f) Bleibestimmung. 17,32 *g* der Probe werden in einem hohen Becherglas durch Zugabe von 100 *ccm* Wasser und 60 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) zur Lösung gebracht; die Lösung wird 20 Minuten lang zum Sieden gebracht, in ein 250 *ccm*-Griffinglas umgefüllt und auf 200 *ccm* verdünnt. Nun gibt man 4 Tropfen 5%ige Silbernitratlösung zu und scheidet das Blei durch Elektrolyse (2 Stunden) mit einer Stromstärke von 1 Amp. als Bleisuperoxyd auf der Anode ab. Letztere wird mit destilliertem Wasser gut abgespült und vor der Wägung bei 210° getrocknet.

g) Zinnbestimmung. 100 *g* der Probe werden in einem 1500 *ccm* fassenden Becherglas durch allmähliche Zugabe von 400 *ccm* Salzsäure (D 1,20) aufgelöst; darauf erhitzt man das Ganze und gibt portionsweise festes Kaliumchlorat zu, bis alles gelöst ist. Man verdünnt die Lösung mit Wasser auf 1000 *ccm*, leitet 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff

hindurch, filtriert die ausgeflockten Sulfide ab und wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Der Niederschlag wird in 100 *ccm* heißer Salzsäure (D 1,20), die 5 *g* Kaliumchlorat gelöst enthalten, aufgelöst; die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit Wasser auf 300 *ccm* verdünnt. Darauf gibt man 5 *ccm* Eisenchloridlösung [3,5 *g* krystallisiertes Eisenchlorid + 20 *ccm* Salzsäure (D 1,20) + 100 *ccm* Wasser] zu, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak und macht schwach ammoniakalisch. Nach Aufkochen der Lösung läßt man den Niederschlag sich absetzen, filtriert und wäscht mit verdünntem Ammoniak (1:9) aus. Das Filtrat und das Waschwasser können entfernt werden. Man löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure (1:3), neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, macht darauf schwach ammoniakalisch, erhitzt zum Sieden, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag durch Asbestwolle ab und wäscht ihn mit Wasser gut aus. Der Niederschlag wird in 80 *ccm* siedender Salzsäure (D 1,2) aufgelöst; der Lösung wird 1 *ccm* Antimonsulfatlösung zugefügt (hergestellt durch Auflösen von 1 *g* chemisch reinem Antimon in 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit 40 *ccm* konz. Salzsäure und 50 *ccm* Wasser; die gebildete schweflige Säure wird durch Aufkochen entfernt). Man gibt der Lösung etwa 2 *g* Aluminiumblech oder granuliertes Aluminium zu, schließt den Erlenmeyerkolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der ein Gaszuleitungs- und Gasableitungsrohr enthält, leitet Kohlensäure durch, erwärmt die Lösung, läßt sie wieder erkalten, verdünnt sie mit 50 *ccm* luftfreiem Wasser und bestimmt den Zinngehalt durch Titration mit 0,005 n-Jodjodkaliumlösung. Von dem erhaltenen Wert ist der Verbrauch bei Anwendung von 100 *g* chemisch reinem, zinnfreien Zink und bei Durchführung des gleichen Arbeitsverfahrens abzuziehen. H. Brückner.

Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen. Bei der Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl nach der Destillationsmethode durch direkte Titration der in der vorgelegten Cadmium-Zinkacetatlösung suspendierten Sulfide mit Jod und Thiosulfat sind Differenzen aufgetreten, die F. Jungblut[1]) auf die Einwirkung von gleichzeitig gebildetem Phosphorwasserstoff zurückführt.

Der Verfasser stellte zunächst gravimetrisch den Schwefelgehalt eines Thomasstahls nach der Methode des Bureau of Standards (Lösen in Salpetersäure, Reduzieren der salzsauren Lösung mit metallischem Zink und Fällen mit Bariumchlorid) zu 0,052 und 0,050% S fest. Nach der Methode von O. Bauer und E. Deiß (Lösen in Salpetersäure, Ausschütteln mit Äther und Fällen der enteisenten Lösung mit Bariumchlorid) fand er 0,051 und 0,052% S. Dieser Stahl fand als Vergleichsmuster Verwendung.

Bei der Auflösung der Stahlproben erhält man nach den verschiedensten Forschungsergebnissen nur bei Anwendung von Salzsäure (D 1,19) richtige Resultate. Das Lösen der Späne wird durch mäßiges

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **13**, 161 (1931).

Erwärmen (nicht Kochen) beschleunigt, bei zu langer Lösungsdauer kann man zu hohe Resultate erhalten. Der während des Auflösungsprozesses entweichende Chlorwasserstoff muß durch eine richtig bemessene Menge Wasser zurückgehalten werden, damit er nicht in zu großer Menge in die Absorptionsflüssigkeit gelangt und dort lösend auf die abgeschiedenen Sulfide wirkt. Die notwendige Menge Wasser, dessen Dichte durch Absorption von Chlorwasserstoff nicht über 1,10 steigen darf, ist in jedem Sonderfall durch Tastversuch zu ermitteln und soll nicht unter 15 *ccm* betragen.

Der Verfasser benutzt bei seinen Versuchen als Waschflüssigkeit 20 *ccm* Wasser und zur Absorption des Schwefelwasserstoffs 20 *ccm* einer Lösung von 4 *g* Cadmium- und 8 *g* Zinkacetat in 100 *ccm* Essigsäure (D 1,06) auf 1000 *ccm*. 2 *g* Späne werden in den Lösungskolben gebracht und mit 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt; dann wird schwach erhitzt. Beim Schwächerwerden der Gasentwicklung bringt man 5 Minuten zu gelindem Sieden und leitet 1—2 Minuten lang, ohne weiter zu erhitzen, Kohlendioxyd durch den Apparat, indem man den Lösungskolben mit 5%iger, reiner Sodalösung füllt, die durch die überschüssige Salzsäure zersetzt wird. Die Luft aus dem Apparat vor der Auflösung der Späne durch ein indifferentes Gas zu verdrängen, erwies sich als überflüssig.

Unterließ man das Durchspülen des Apparates mit Kohlendioxyd vollständig, so stieg der gefundene S-Gehalt des Standardstahles bis zu 0,060%, fiel dann bei Zugabe von Sodalösung und erreichte den wahren Wert von 0,051% erst, wenn man 75 *ccm* 5%ige Sodalösung in den Kolben fließen ließ, die etwa 750 *ccm* Kohlendioxyd entwickelten. Füllt man das verwendete Lösungskölbchen ganz mit Sodalösung auf, wie es die Vorschrift verlangt, so werden etwa 1000 *ccm* Kohlendioxyd entbunden, etwa das Dreifache des Fassungsvermögens der Apparatur.

Die Ursache des Mehrbefundes muß somit bei einem Körper zu suchen sein, der in dem Absorber mitgelöst ist und erst durch das Waschen mit Kohlendioxyd daraus entfernt wird. Als solcher stellte Jungblut Phosphorwasserstoff fest und nicht Kohlenwasserstoffe, wie sie andere Forscher vermuteten. A. Kling und A. Lassieur[1]) glaubten zwar auch, daß Phosphorwasserstoff die Mehrbefunde verursache, konnten ihn aber in der Vorlage nicht nachweisen.

Bei der Analyse von Martinstählen machte Jungblut die erstaunliche Feststellung, daß die titrimetrischen Resultate auch ohne Durchleiten von Kohlensäure mit den gewichtsanalytischen übereinstimmten, und bei einem Vergleich der Stahlanalysen fiel auf, daß die Abweichungen bei Thomasstählen um so größer waren, je höher der Phosphorgehalt dieser Stähle war. Die guten Resultate, die Jungblut bei den Martinstählen erhielt, ohne Kohlendioxyd durchzuleiten, finden ihre Erklärung in einer Fehlerkompensation. Diese Stähle enthalten im allgemeinen weniger als 0,04% P, und die diesem Gehalt entsprechende, zur Reaktion

[1]) Chim. et Ind. **15**, 701 (1926).

gelangende Menge Phosphorwasserstoff entspricht ungefähr dem Teil Schwefelwasserstoff, der durch das Nichtdurchleiten von Kohlendioxyd vernachlässigt wird. Stähle mit höherem P-Gehalt geben auch einen diesem Mehrgehalt entsprechenden größeren Mehrbefund an Schwefel. Dieser Mehrbefund betrug bei einer Serienanalyse verschiedener Stähle 0,001% S bei einem P-Gehalt von 0,04% und stieg bis zu 0,017% S bei einem Stahl mit 0,108% P. Der Gesamt-S-Gehalt dieser beiden Stähle betrug 0,022, bezw. 0,071%.

Jungblut hat auch in derselben Weise wie P. Oberhoffer und A. Knipping[1]) diejenigen Mengen Phosphor bestimmt, die sich beim Auflösen der Stähle, bezw. Roheisen in Salzsäure (D 1,19) als Phosphorwasserstoff verflüchtigen. Bei Proben bis zu 0,2% P betrug die Menge des flüchtigen Phosphors 80—60% des Gesamtphosphorgehaltes, sank dann gleichmäßig auf 20% bei einem Phosphorgehalt von etwa 0,7% und ging unter 10% des Gesamtgehaltes herunter bei Phosphorgehalten, die größer als 1,6% waren. Eine Tatsache, die von Oberhoffer übersehen worden war, trat aber hier zutage, das ist der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Bildung von Phosphorwasserstoff, denn von zwei Stählen mit gleichem P- und S-Gehalt gibt der Stahl mit dem höheren Kohlenstoffgehalt die geringere Menge an flüchtigem Phosphor ab. Das gleiche gilt für Roheisen, wie dies die nachstehende Zahlenzusammenstellung zeigt.

	Zusammensetzung					Schwefelgehalt		Flüchtiger P	
	C	Si	Mn	S	P	vorhanden	gefunden		Vom Gesamtgehalt
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Vergleichsstahl	0,06	Spur	0,52	0,051	0,06	—	—	0,046	76
Stahl	0,84	„	0,35	0,054	0,05	—	—	0,008	16
Roheisen 1 . .	3,50	2,07	1,02	0,074	0,70	0,074	0,094	0,147	21
„ 2 . .	3,03	2,07	0,40	0,150	1,48	0,150	0,188	0,175	12

Die Differenzen im Schwefelgehalt sind also praktisch dem Prozentgehalt an flüchtigem Phosphor proportional.

Für die Bestimmung des flüchtigen Phosphors wurden die Stahlproben in einem Kolben mit Salzsäure (D 1,19) unter gelindem Erhitzen in Lösung gebracht. Die entweichenden Gase wurden in einer mit Salpetersäure (D 1,40) vermischten 5%igen Permanganatlösung aufgefangen, zuletzt unter Durchleiten von Kohlendioxyd, wie bei der Schwefelbestimmung. Der Anteil des flüchtigen Phosphors wurde dann in dem Absorptionsgemisch und der nicht flüchtige Phosphor in dem Lösungsrückstand nach der Molybdatmethode bestimmt.

Der Nachweis des flüchtigen Phosphors in der Acetatabsorptionslösung, der Kling und Lassieur mißlungen war, gelang zuerst auch Jungblut nicht. Das obengenannte Roheisen 1 wurde in Salzsäure

[1]) Stahl u. Eisen **41**, 253 (1921).

gelöst; der Lösungskolben wurde nur mit einer unzureichenden Menge Kohlendioxyd so ausgespült, daß der Phosphorwasserstoff in der Acetatlösung angereichert, aber nicht verflüchtigt werden mußte. Nach Oxydation mit dem Salpetersäure-Permanganatgemisch konnte aber kein Phosphor nach der Molybdatmethode nachgewiesen werden, erst nach Vereinigung von 6 Destillaten entsprechend 12 *g* Einwage erschien ein Molybdänniederschlag, der 0,11 *mg* Phosphor entsprach.

Eine solch geringe Phosphormenge konnte unmöglich die Ursache der Differenzen sein. Es hatte anscheinend ein Verlust an Phosphorwasserstoff stattgefunden, weshalb die Versuche auf andere Weise wiederholt wurden. Dieses Mal fand die Auflösung der Proben und die Durch-

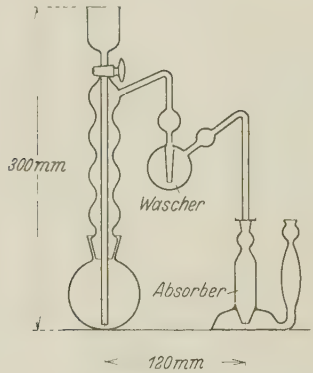


Abb. 11.

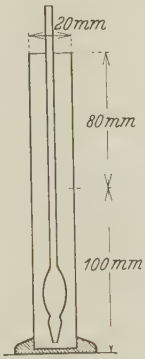


Abb. 12.

spülung mit Kohlendioxyd wie vorher statt, nur wurde der Acetatlösung vor Beginn der Auflösung noch überschüssige Jodlösung zugefügt und nach Beendigung der Auflösung das Oxydationsgemisch. Diese Versuche wurden mit einem Stahl mit 0,022% P, mit dem Vergleichsstahl und dem schon erwähnten Roheisen 1 ausgeführt, und zwar wieder durch Vereinigung der Acetatlösungen von je 6 Versuchen mit je 2 *g*, also im ganzen 12 *g* Einwage. Die gefundenen Mengen Phosphor betrugen 0,04, bezw. 0,35, bezw. 1,33 *mg*, sie standen in proportionalem Verhältnis zu dem Irrtum bei den Schwefelbestimmungen.

Als Ergebnis aller Versuche ist also eine Beeinflussung der direkten titrimetrischen Schwefelbestimmung durch anwesenden Phosphorwasserstoff festgestellt worden, und es ist deshalb notwendig, den Phosphorwasserstoff aus der ganzen Apparatur und der Absorptionslösung durch einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd zu entfernen. Die Menge des Kohlendioxyds muß hierfür das Dreifache des Fassungsvermögens der Apparatur betragen.

Der Verfasser gibt noch an, daß die in Abb. 11 wiedergegebene Absorptionsvorrichtung im allgemeinen ihren Zweck tadellos erfüllt. Der Schwefelwasserstoff wird quantitativ absorbiert und der Phosphorwasserstoff kann leicht verjagt werden, bei starkem Schwefelgehalt

(Roheisen) tritt jedoch die Gefahr des Verspritzens ein. Konische Behälter sind nicht zu empfehlen, weil die Absorptionsflüssigkeit nicht ausreichend durchspült werden kann. Die in Abb. 12 (S. 74) gezeigte Apparatur beseitigt aber alle Mängel und ist ohne Erklärung verständlich. Der cylindrische Einleitungsteil am Absorber, dessen verjüngtes unteres Ende in den flachen Bodenteil ragt, faßt 50 *ccm*, die Absorptionslösung soll in einer Höhe von 10 *cm* zur Wirkung kommen.

Die Einwage beträgt je nach dem Schwefelgehalt der Proben 1—2 *g*, und die Dauer eines Versuches 20—25 Minuten. Die zur Titration dienende, ziemlich verdünnte Thiosulfatlösung kann man durch 1 Minute langes Kochen[1]) haltbar machen.

Erhitzt man Stahl bei geeigneter Temperatur in einer reinen Wasserstoffatmosphäre, so entweicht sämtlicher in dem Stahl enthaltener Schwefel als Schwefelwasserstoff. Auf diesen Vorgang hat Yoshito Yamauchi[2]) ein Verfahren gegründet, um den in Eisen und Stahl enthaltenen Schwefel, der teils als Sulfid, teils als Sulfat oder in freiem Zustand vorhanden ist, in einer besonderen Apparatur in ziemlich kurzer Zeit zu bestimmen.

Die Probe wird in einem trocknen Wasserstoffstrom 30 Minuten lang bis auf etwa 800° C erhitzt; der entstehende Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung aufgefangen. Der Verfasser hat den Einfluß der Temperatur untersucht sowie die Fähigkeit des Wasserstoffs, den im Stahl in verschiedenen Formen vorliegenden Schwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen.

A. Guédras[3]) erhitzt den Stahl zur Schwefelbestimmung im Sauerstoffstrom auf 1200° C im elektrischen Ofen. Die Verbrennungsgase werden durch sauerstoffhaltiges Wasser in Natronlauge geleitet. Diese wird z. T. unter Bildung von Natriumsulfat von den Verbrennungsgasen neutralisiert, der Rest wird mit Schwefelsäure zurücktitriert. Die Bestimmung ist innerhalb 5 Minuten mit einer Genauigkeit von 0,001% ausführbar. Der Verfasser bespricht die bisher üblichen Methoden, den Schwefel durch Lösen des Stahls in Salzsäure, Absorption des Schwefelwasserstoffs in einer geeigneten Lösung usw. zu bestimmen, er erörtert die Vor- und Nachteile dieser Methoden und beschreibt eine Apparatur zu seiner Schnellbestimmungsmethode.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff ist von S. G. Clarke[4]) so gestaltet worden, dass es sich vorzüglich zur Bestimmung des Schwefels in kleinen Stahlmustern verwenden läßt. Die Stahlprobe wird in einer entsprechenden Apparatur mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Der entwickelte Schwefelwasserstoff, der durch Luftausschluß vor Oxydation geschützt ist, wird in Natronlauge eingeleitet und dort

[1]) C. Mayr, diese Ztschrft. **68**, 274 (1926). — [2]) Anniversary Volume dedic. to Masumi Chikashige S. 111 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 3265 (1931). — [3]) Aciers Speciaux, Metaux, Alliages **6**, 75 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1323 (1931). — [4]) Analyst **56**, 436 (1931).

nach dem Ansäuern auf colorimetrischem Weg mittels einer Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt.

Für die colorimetrische Bestimmung von weniger als 1 *mg* Schwefel als Schwefelwasserstoff, wie dies bei Verwendung von nur 0,1—0,2 *g* Stahl vorkommt, waren die bisherigen Bestimmungsmethoden nicht empfindlich genug, da doch immerhin eine Übereinstimmung auf einige tausendstel Milligramm S erforderlich ist, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Die Methylenblaureaktion ist, abgesehen von der ungenügenden Empfindlichkeit, nicht immer in demselben Farbton erhältlich und wird auch durch andere Körper als Schwefelwasserstoff hervorgerufen. Das Gelingen der Mikroreaktionen mit Antimon- oder Bleisalz hängt zu sehr von der individuellen Arbeitsweise ab, und selbst die am meisten versprechende Bleisulfidreaktion in durch ein Kolloid geschützter alkalischer Lösung war nicht verwendbar wegen der verschiedenen Zeitdauer, die zur Bereitung der Vergleichslösung neben der erhaltenen Analysenlösung notwendig ist. Die colorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jod, die genauer ist als die volumetrische Bestimmung, wurde aber den gestellten Anforderungen gerecht.

Die zu den Versuchen erforderliche Sulfidlösung stellte sich der Verfasser dar durch Auflösen von etwa 50 *ccm* Schwefelwasserstoff in 250 *ccm* ganz verdünnter kalter, mit frisch ausgekochtem Wasser bereiteter Natronlauge. Ihre Einstellung erfolgte durch Ansäuern und sofortigen Zusatz von überschüssiger 0,01 n-Jodlösung. Nach 5 Minuten wurde der Jodüberschuß mit Thiosulfat und Stärke zurücktitriert.

Die organische Titerjodlösung kann man bereiten durch Übergießen von 0,32 *g* Jod mit Tetrachlorkohlenstoff und Erwärmen auf dem Wasserbad. Sobald die entstehende Lösung undurchsichtig wird, gießt man sie ab in einen 500 *ccm*-Meßkolben und wiederholt dies mit neuem Lösungsmittel bis zur vollständigen Auflösung des Jods. Nach dem Erkalten füllt man auf 500 *ccm* auf. Diese Lösung wird gegen 0,01 n-As_2O_3-Lösung eingestellt. 20 *ccm* der Jodlösung läßt man in eine 500 *ccm*-Flasche fließen, in welcher sich 100 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 5%iger Kaliumjodidlösung befinden; hierzu gibt man noch einige *g* Natriumbicarbonat. Dann fügt man 9 *ccm* 0,01 n-As_2O_3-Lösung zu und schüttelt kräftig. Nach Zugabe von Stärkelösung titriert man jetzt weiter unter jedesmaligem kräftigen Schütteln, bis die Blaufärbung praktisch verschwunden ist. Die Zugabe von Kaliumjodid bezweckt die Verminderung des Verteilungskoeffizienten von Jod zwischen dem Lösungsmittel und Wasser.

Die Ausführung und Nachprüfung der Methode geschah wie folgt: Die eingestellte, etwa 0,005 n-Natriumsulfidlösung wurde in eine gut verschließbare, 50 *ccm* fassende Glasstöpselflasche gegeben; dann setzte man 4 Tropfen Schwefelsäure (1:3) zu und sofort danach die organische, etwa 0,005 n-Jodlösung. Jetzt wurde 20 Sekunden lang kräftig geschüttelt und aus einer Bürette soviel Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, bis die Gesamtmenge der Flüssigkeit in der Flasche 10 *ccm* betrug. Der Inhalt der Flasche wurde in einen Cylinder eines Klett-Colorimeters

gegeben. In den anderen Cylinder kam eine entsprechende Menge der Titerjodlösung und CCl_4 bis zu einem Volumen von 10 *ccm*. Bei gleicher Farbstärke konnte dann aus dem Tiefenverhältnis der verglichenen Lösungen das unverbrauchte Jod leicht berechnet werden, und es wurden auf diese Weise die folgenden Zahlen erhalten:

Angewendet				Gefunden			
Sulfidlösung		entsprechend Sulfid-S	Jodlösung	Jodüberschuss *)	Jodverbrauch		Schwefel
ccm		*mg*	*ccm*	*ccm*	*ccm*		*mg*
1,0	0,0048 n	0,077	2,0	$\frac{30}{27,0} \cdot 1,0 = 1,11$	0,89	0,0053 n	0,076
1,0	„	„	3,0	$\frac{15}{21,3} \cdot 3,0 = 2,11$	0,89	„	0,076
1,0	„	„	5,0	$\frac{30}{22,0} \cdot 3,0 = 4,08$	0,92	„	0,078
0,5	„	0,039	1,0	$\frac{30}{28,3} \cdot 0,5 = 0,53$	0,47	„	0,040
0,5	0,00635 n	0,051	1,0	$\frac{25}{35,0} \cdot 0,5 = 0,36$†)	0,64	0,00533 n	0,055
0,5	„	„	2,0	$\frac{30}{21,5} \cdot 1,0 = 1,40$	0,60	„	0,051
0,5	„	„	3,0	$\frac{20}{16,9} \cdot 2,0 = 2,37$	0,63	„	0,054
1,0	„	0,102	3,0	$\frac{20}{22,3} \cdot 2,0 = 1,80$	1,20	„	0,102
1,0	„	0,102	5,0	$\frac{30}{15,8} \cdot 2,0 = 3,80$	1,20	„	0,102

*) In dieser Spalte sind die Tiefenverhältnisse der Lösungen bei gleicher Farbstärke in *mm* angegeben, multipliziert mit der Anzahl der *ccm*-Titer-Jodlösung, die in den 10 *ccm* der Vergleichslösung enthalten waren.

†) Die Analysenlösung besaß einen ziemlich bräunlichen Farbton.

Bei der Auflösung der kleinen Stahlmuster mußte in indifferenter Atmosphäre gearbeitet werden. Zu diesem Zweck erwiesen sich 500 *ccm* Wasserstoff als ausreichend, um die Luft vor der Auflösung aus der Apparatur zu verdrängen, und die gleiche Menge genügte auch, um die Apparatur nach erfolgter Auflösung auszuspülen. Der verwendete Wasserstoff passierte zur Reinigung eine Bleiacetatlösung und dann Wasser. Das Gas enthielt etwa 1% Sauerstoff, der aber nach Ansicht des Verfassers keine schädliche Wirkung ausübte, weil die Resultate zufriedenstellend ausfielen.

Als Lösungsmittel kam nur Schwefelsäure (1:3 Vol.) in Betracht. Salzsäure destillierte selbst bei geringerer Konzentration als die konstant siedende (D 1,12) zu stark in die Vorlage über und neutralisierte die notwendige geringe Menge Alkali in der Vorlage teilweise oder auch ganz.

Die höher siedende Bromwasserstoffsäure (D 1,49) erwies sich als brauchbarer, ein kleiner Teil davon ging aber trotzdem in die Vorlage über und bewirkte beim colorimetrischen Vergleich eine Störung des Gleichgewichtskoeffizienten von Jod, wodurch ein Verlust von Jod entstand.

Die verwendete Apparatur zeigt die beigefüge Skizze (Abb. 13).

Das Mitscherlich-Rohr S dient als Säurebehälter und ist gewöhnlich festgeklemmt und mit einem kurzen Schlauchstück von 5—6 *cm* Länge beweglich mit dem Einführungsrohr des Lösungskölbchens verbunden. Das zweite Mitscherlich-Rohr A dient als Absorber und ist mittels Kautschukverbindung Glas an Glas an das Vierkugel-Austrittsrohr des Lösungskölbchens angesetzt und steht in kaltem Wasser. Zur Heizung dient ein Brenner kleinen Formats.

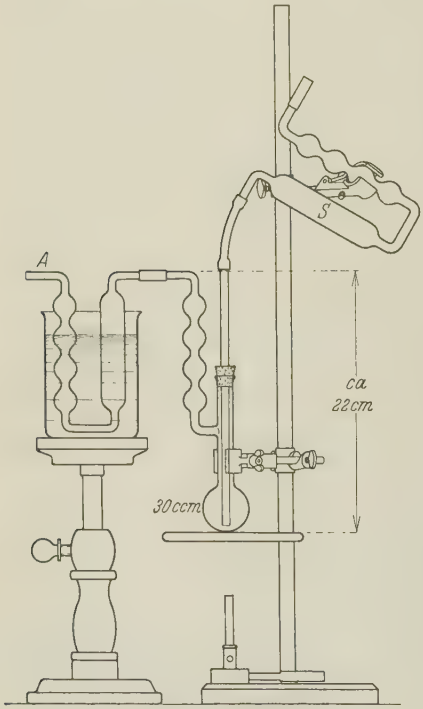


Abb. 13.

Die Schwefelbestimmung vollzieht sich folgendermaßen: Man bringt 0,1 *g* feine Stahlspäne so in das Lösekölbchen, daß nichts an dem Hals kleben bleibt. Durch den kugeligen Schenkel läßt man in den Absorber A 2 *ccm* 10%ige Natronlauge und in das Rohr S 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3) einfließen. Der Apparat wird zusammengesetzt und der Säurebehälter S so festgeklemmt, daß das Gas durchstreichen kann, ohne durch die Säure zu gehen. Jetzt läßt man von S aus etwa 500 *ccm* Wasserstoff in raschem Strom (1—2 Min.) durch den Apparat streichen und verlangsamt dann den Gasstrom auf 2—3 Blasen in der Sekunde. Das Rohr S wird losgelöst und gehoben, damit die Säure in das Lösegefäß einfließen kann, dann wird es sofort wieder festgemacht und der Brenner voll entzündet, sodaß die Lösung schnell zum Sieden kommt. Die Heizung wird hierauf so eingestellt, daß die Lösung eben in schwachem Sieden bleibt. Mittlere Kohlenstoffstähle lösen sich in weniger als 2 Minuten bis auf wenig kohlehaltigen Rückstand vollständig auf. Wenn der Lösungsprozeß zu Ende ist, läßt man wieder dieselbe Menge Wasserstoff wie zu Beginn durch den Apparat streichen, ohne befürchten zu müssen, daß durch die Schnelligkeit des Gasstroms ein Absorptionsverlust entsteht. Darauf wird die Flamme gelöscht, der Wasserstoff abgestellt, das Rohr S und zuletzt der Absorber losgelöst.

Die Lösung aus dem Absorber gießt man durch den cylindrischen Schenkel in eine gut schließende Glasstöpselflasche von 50 *ccm* Fassung und spült die Röhre mit etwa der gleichen Menge Wasser nach zu der Hauptlösung. Zu dieser gibt man 1 *ccm* Schwefelsäure (1:3), setzt die Flasche zur Abkühlung ½ Minute in kaltes Wasser, gibt unverzüglich 2 *ccm* der organischen Jodlösung (bei Proben mit weniger als 0,03% S nur 1 *ccm*) aus einer genauen 10 *ccm*-Bürette zu und verschließt sofort.

Die Lösung wird nun während ½ Minute kräftig geschüttelt, hierauf läßt man genau 8, bezw. 9 *ccm* CCl_4 zufließen, mischt und gießt den ganzen Inhalt der Flasche in einen Cylinder des Klett-Colorimeters. Ein Nachspülen ist überflüssig.

Zum colorimetrischen Vergleich gibt man in den anderen Cylinder 1 *ccm* Jod in CCl_4 und 9 *ccm* CCl_4 (bezw. 0,5 und 9,5 *ccm*, wenn nur 1 *ccm* Jodlösung zugesetzt wurde), mischt und colorimetriert. Aus mehreren Ablesungen nimmt man das Mittel, das genau übereinstimmen muß mit den Ablesungen eines weiteren Vergleichs, bei welchem der Wert x eine Veränderung erfahren hat.

Der Jodüberschuß in *ccm* der Titerlösung berechnet sich nach dem Ansatz $\frac{x}{y} \times n$, worin $x = mm$ Höhe der Vergleichslösung, $y = mm$ Höhe der Musterlösung und $n = ccm$ der Titerjodlösung ist, die zum Vergleich verwendet wurde. 1 *ccm* 0,005 n-Jodlösung entspricht 0,080 *mg* Schwefel.

Mit verschiedenen englischen Titerstählen hat der Verfasser nach seiner Methode bei verschiedenen Einwagen die folgenden S-Gehalte festgestellt. Zum Vergleich ist der genaue S-Gehalt angeführt.

Stahl	Einwage *g*	0,00530 n-Jodlösung *ccm*	Jodüberschuß *ccm*	Jodverbrauch *ccm*	Schwefel gefunden %	Beglaubigter S-Gehalt gravimetrisch %	volumetrisch %
—	Blind	1,0	$\frac{30,0}{30,0} \cdot 1,0 = 0$	—	—	—	—
A_2	0,1	1,0	$\frac{30,0}{38,0} \cdot 1,0 = 0,79$	0,21	0,019	0,020	0,021
O_1	0,2	2,0	$\frac{30,0}{23,0} \cdot 1,0 = 1,30$	0,70	0,031	0,032	0,032
H_1	0,1	2,0	$\frac{30,0}{19,5} \cdot 1,0 = 1,54$	0,46	0,039	0,041	0,042
H_1	0,1	1,0	$\frac{30,0}{29,5} \cdot 0,5 = 0,51$	0,49	0,042	—	—
N_1	0,2	3,0	$\frac{20,0}{22,0} \cdot 2,0 = 1,82$	1,18	0,050	0,050	0,051
V*)	0,1	2,0	$\frac{30,0}{23,2} \cdot 1,0 = 1,29$	0,71	0,060	0,063	0,062
P	0,1	2,0	$\frac{30,0}{26,3} \cdot 1,0 = 1,14$	0,86	0,073	0,073	0,073

*) Stahl mit 0,27% Vanadin und 0,86% Chrom.

Wichtig ist beim Auflösen die Art der Heizung. Niedriggekohlte Stähle, die auch verhältnismäßig wenig Verunreinigungen enthalten, lösen sich viel langsamer in Säure als gewöhnliche Stähle. Dies war z. B. der Fall bei dem Stahl A_2 (0,037% C), bei dem die zuerst erhaltenen Resultate für S zu hoch ausfielen, weil die Säure durch zu starkes Erhitzen zu konzentriert wurde und sich dadurch noch ein anderes reduzierendes Gas als Schwefelwasserstoff bildete. Es hatten sich hier in der heißen Lösung schon Krystalle von Ferrosulfat ausgeschieden. Mit solchen Stählen werden gute Resultate erhalten, wenn man das Heizflämmchen nicht stärker aufdreht als unbedingt nötig. Dadurch vermeidet man eine zu starke Konzentration der Säure und es findet auch keine Salzausscheidung statt, die als Gefahrzeichen angesehen werden kann.

Der Verfasser weist auch noch darauf hin, daß sich der Titer der Vergleichslösung in dem Cylinder infolge der großen Flüchtigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs nicht länger als 15 Minuten hält, weil die Wasserdecke fehlt, die bei der Analysenlösung vorhanden ist.

Um diesem Übelstand abzuhelfen, kann man doch wohl auch die Vergleichslösung mit etwas Wasser überschichten, um etwaige Verdunstung von CCl_4 zu verhüten (W. M. H.).

Die Bestimmung des Schwefels in legierten Stählen beschäftigte auch wieder den Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. C. Holthaus[1]) berichtete über die kritische Nachprüfung der verschiedenen Schwefelbestimmungsmethoden und über die Ergebnisse der Untersuchung von Wolfram-, Chrom-, Molybdän-, Vanadin-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Aluminium- und Titanstählen.

Die Bestimmung des Schwefels in legierten Stählen erfolgt im allgemeinen durch Lösen der Probe in konzentrierter Salzsäure und Auffangen des entbundenen Schwefelwasserstoffs in einem geeigneten Absorptionsmittel. Dieses Verfahren eignet sich aber nicht für alle legierten Stähle, besonders nicht für solche, die beim Lösen einen metallhaltigen Rückstand hinterlassen, der noch mehr oder weniger Schwefel enthält. In diesen Fällen muß der Lösungsrückstand weiter verarbeitet werden, oder man wendet überhaupt eine andere Methode an, z. B. das Ätherverfahren, womit man den Gesamtschwefel erfaßt. Dieses Verfahren ist aber wegen des erforderlichen großen Zeitaufwandes nicht sonderlich beliebt, und es hat sich deshalb in der neueren Zeit die Verbrennung im Sauerstoffstrom eingebürgert. Ausführliche Angaben über die Durchführung der verschiedenen Verfahren finden sich auch noch in dem folgenden Bericht.

Die angegebene Verbrennungstemperatur von 1000—1100° C ist für die Schwefelbestimmung in legierten Stählen, insbesondere in Wolfram- und Chromstählen, nicht hoch genug, um eine restlose Austreibung des Schwefels zu erzielen. Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde deshalb die Verbrennungstemperatur bis auf 1300° C gesteigert. Als Indikator

[1]) Ber. Nr. 83 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; durch Arch. f. Eisenhüttenwesen 5, 95 (1931).

wurde alizarinsulfosaures Natron verwendet, das den Umschlag besser als Kongorot erkennen läßt.

Der bei dem jodometrischen Verfahren bei einer Reihe von Stählen erhaltene, in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde von einigen Laboratorien auf Schwefel untersucht wie folgt. Filter und Rückstand wurden in einer Porzellanschale durch Eindampfen mit starker Salpetersäure oxydiert, dann wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und SO_4'' mit Bariumchlorid gefällt. Etwa vorhandene Wolfram- oder Titansäure wurde vorher durch Eindampfen mit Salzsäure unlöslich gemacht.

Zur Untersuchung gelangten Stähle normaler Erzeugung wie auch solche, die unter Zusatz von Schwefeleisen synthetisch erschmolzen waren. Von den meisten der durch je 8 Laboratorien ausgeführten Untersuchungen werden in diesem Bericht der besseren Übersicht halber nur die extremen Werte in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die Fehlergrenzen lassen sich daraus leicht ersehen.

Tabelle 1.

Stahlsorte	Ätherverfahren	Verbrennungsverfahren	Entwicklungsverfahren (jodometrisch)					
			Lösungsdauer $1^1/_2$ Stdn.			Lösungsdauer 3 Stdn.		
			in der Vorlage	im Rückstand	zusammen	in der Vorlage	im Rückstand	zusammen
	% S	% S	% S	% S	% S	% S	% S	% S
2% W	0,019-25	0,020-25	0,009-16	0,005-18	0,019-27	0,006-16	0,006-15	0,021-23
18 „ W	0,058-65	0,058-62	0,010-19	0,035-52	0,054-62	0,007-15	0,047-49	0,056-59
2 „ Cr	0,058-65	0,058-63	0,039-56	0,006-20	0,059-63	0,038-57	0,006-21	0,059-63
9 „ Cr	0,069-74	0,067-73	0,030-49	0,019-42	0,063-71	0,027-51	0,019-39	0,065-70

Die Lösungsdauer spielt also keine Rolle. Durch frühere Untersuchungen des Chemikerausschusses ist festgestellt worden, daß bei der Untersuchung von Wolframstählen die höchsten Werte durch rasches Lösen erhalten werden.

Das Entwicklungsverfahren ist für die Untersuchung von Wolframstählen völlig ungeeignet, wenn der Rückstand unberücksichtigt bleibt. Aber auch wenn derselbe verarbeitet wird, stimmen die so erhaltenen Ergebnisse nur teilweise mit denen der beiden anderen Verfahren überein.

Bei den niedrigprozentigen Chromstählen wird der Schwefel nach dem Entwicklungsverfahren größtenteils als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, der Lösungsrückstand muß aber unbedingt verarbeitet werden. Das gleiche gilt für den 9%igen Chromstahl; bei diesem ist im Rückstand aber noch mehr Schwefel und der Gesamtwert durchschnittlich niedriger als bei den zwei anderen Verfahren.

Das Ätherverfahren ist für hochprozentige Chromstähle in der vorgeschriebenen Fassung nicht anwendbar, denn diese Stähle lösen sich nicht in konzentrierter Salpetersäure, sondern nur in verdünnter Sal-

petersäure unter Zusatz von Salzsäure. Das Lösen muß unter besonderen Vorsichtsmaßregeln erfolgen und zweckmäßig in einem Kolben (Modell Krupp) wie ihn die Abb. 14 wiedergibt. Außerdem ist es vorteilhaft, das Chrom vor der Schwefelfällung durch Natronlauge aus der Lösung zu entfernen.

Das Ätherverfahren wird demnach für hochprozentige Chromstähle wie folgt ausgeführt. Man gibt 5 *g* Späne in den Lösekolben, setzt den Aufsatz auf, gibt in die Kugelvorlage 20 *ccm* rauchende Salpetersäure, läßt durch den Trichter 30 *ccm* destilliertes Wasser einfließen und füllt den Trichter wieder mit 50 *ccm* konzentrierter Salpetersäure (D 1,4), die man nach und nach zu den Spänen fließen läßt. Nach weiterer Zugabe von 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) bringt man die Probe in mäßiger Wärme zur Auflösung. Nach kurzem Aufkochen nimmt man den Apparat auseinander, spült den Inhalt des Kolbens und der Kugelvorlage in eine Porzellanschale und dampft zur Trockne. Nach Zugabe von 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) dampft man nochmals zur Trockne, nimmt mit 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19) auf, engt ein und schüttelt mit Äther aus. Der Äther wird dreimal mit je 10 *ccm* Salzsäure (3:2) nachgewaschen. Zu der vereinigten salzsauren Lösung gibt man etwa 2 *g* Natriumcarbonat und scheidet die Kieselsäure durch Eintrocknen ab. Filtrat und Waschwasser von der Kieselsäure werden in einem Erlenmeyerkolben eingekocht, mit 30 *ccm* Natronlauge (1:2) versetzt und gekocht. Hierauf verdünnt man mit heißem Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Das Filtrat säuert man schwach mit Salzsäure an, erhitzt es zum Sieden und fällt es mit Bariumchlorid in bekannter Weise.

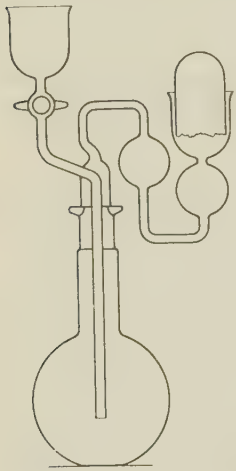


Abb. 14.

Es folgen jetzt die Untersuchungen von legierten Stählen, bei denen das Entwicklungsverfahren auch nur anwendbar ist, wenn der unlösliche Rückstand berücksichtigt wird (Tab. 2, S. 83) und zuletzt die Untersuchungsergebnisse von legierten Stählen, bei denen alle 3 Verfahren ohne Rückstandsverarbeitung gleich gute Resultate liefern (Tab. 3, S. 83). Da die Lösungsdauer nach den bisherigen Versuchen ohne Einfluß ist, sind die Versuche nach dieser Richtung nicht mehr ausgedehnt worden. Die Zahlenangaben sind wieder die Grenzwerte der einzelnen Untersuchungsreihen; die Fehlergrenzen können aus der Tabelle ersehen werden.

Bei den Mo-Stählen ist der starke S-Gehalt in dem Unlöslichen auf die Bildung von Schwefelmolybdän während des Lösungsprozesses zurückzuführen. Bei dem 3%igen Mo-Stahl ist das Entwicklungsverfahren überhaupt unsicher, denn einzelne Versuchsreihen fallen gänzlich aus dem Rahmen, trotzdem der Rückstand verarbeitet wurde.

Tabelle 2.

Stahlart	Äther-verfahren	Ver-brennungs-verfahren	Entwicklungsverfahren *) (jodometrisch)		
			Vorlage	Rückstand	Gesamt
	% S	% S	% S	% S	% S
0,3% Mo	0,081—90	0,081—89	0,048—80	0,005—41	0,080—89
3 „ Mo	0,081—87	0,080—87	0,022—46	0,005—65	0,051—88
0,5 „ V	0,064—67	0,062—69	0,039—68	0,004—22	0,061—67
3 „ V	0,062—65	0,061—68	0,050—61	0,006—14	0,063—65
5 „ Ni	0,030—35	0,030—35	—	—	0,029—32
25 „ Ni	0,070—75	0,069—76	0,045—65	0,008—15	0,068—69
1 „ Ti	0,069—74	0,067—76	Spur — 0,005	0,044—65	0,044—69

*) Nur bei einem Teil der Versuchsreihen ist eine Verarbeitung des Rückstandes erfolgt.

Bei den V-Stählen sind die Ergebnisse dieselben wie vorher, nur der S-Gehalt im Rückstand ist kleiner. Das Entwicklungsverfahren kann ohne Rückstandsverarbeitung gute Werte liefern, die Bestimmungen sind aber zweifelhaft und hängen anscheinend von der Lösungsgeschwindigkeit ab.

Die Ergebnisse nach dem jodometrischen Verfahren stimmen bei dem 5%igen Ni-Stahl praktisch mit denen der beiden anderen Verfahren überein, sie sind nur eine Kleinigkeit niedriger. Bei dem 25%igen Ni-Stahl durfte aber der Rückstand nicht vernachlässigt werden.

Bei dem Ti-Stahl versagt das Entwicklungsverfahren vollkommen, denn nur ein kleiner Teil des Schwefels entweicht als Schwefelwasserstoff, während die Hauptmenge mit dem Titandioxyd im Rückstand verbleibt. Aber auch bei Verarbeitung des Rückstandes wurde teilweise noch zu wenig Schwefel gefunden.

Tabelle 3.

Stahlart	Äther-verfahren	Ver-brennungs-verfahren	Entwicklungs-verfahren (jodometrisch)
	% S	% S	% S
3 % Co	0,070—79	0,071—79	0,070—79
10 „ Co	0,073—76	0,072—78	0,071—77
0,3 „ Cu	0,058—66	0,059—64	0,058—65
1 „ Al	0,075—79	0,074—79	0,072—79
12 „ Mn	0,063—69	0,062—68	0,061—65

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl das Ätherverfahren wie auch das Verbrennungsverfahren bei allen untersuchten legierten Stählen gleich gute Resultate liefert, nur nimmt das erstere Verfahren erheblich mehr Zeit in Anspruch als das letztere.

Das Entwicklungsverfahren, das noch in vielen Laboratorien allgemeine Anwendung findet, gibt nur bei niedrigprozentigen Ni-Stählen, bei Co-, Cu-, Al- und Mn-Stählen einwandfreie Werte (Tab. 3, S. 83). Unsicher ist es schon bei V-Stählen und vollkommen unbrauchbar bei Stählen, die Wolfram, Chrom, Molybdän, Nickel in höheren Prozentsätzen und Titan enthalten, wenn der Rückstand nicht berücksichtigt wird. Aber auch dann kann es teilweise noch zweifelhafte Werte liefern. Die Schwefelbestimmung in legierten Stählen erfolgt daher am zweckmäßigsten nach dem Äther- oder dem Verbrennungsverfahren.

Im Anschluß an das Vorhergehende berichtete G. Zenker[1]) über die Bestimmung des Schwefels in Gießereiroheisen und Hämatit.

Infolge eingetretener Unstimmigkeiten bei der Untersuchung von Gießereiroheisen und Hämatit erwies sich eine Nachprüfung der üblichen Schwefelbestimmungsmethoden als erforderlich. Die Prüfung erstreckte sich auf 2 gravimetrische Verfahren: das Ätherverfahren und das Cadmium-Kupferoxydverfahren und auf 4 volumetrische Methoden: das jodometrische Verfahren nach Reinhardt und die Verfahren von Pinsl, Kinder und Holthaus.

Die Ausführungsweise der einzelnen Verfahren wird im folgenden in kurzer Form gegeben.

1. Ätherverfahren[2]). Lösen von 10 *g* in Salpetersäure, Eindampfen mit etwas Kaliumnitrat und Glühen. Aufnehmen mit konz. Salzsäure, mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure und Filtrieren, Ausschütteln mit Äther, Eindampfen der salzsauren Lösung, Filtrieren und Fällen mit Bariumchlorid.

2. Cadmium-Kupferoxydverfahren[3]). 10 *g* nach dem Entwicklungsverfahren in 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) lösen. Auffangen der entwickelten Gase in 60 *ccm* Cadmium-Zinkacetatlösung, Umsetzen mit zugesetzter Kupfersulfatlösung, Filtrieren, Auswaschen, Glühen und Wägen als Kupferoxyd.

3. Jodometrisches Verfahren nach C. Reinhardt[4]). Lösen usw. von 10 *g* wie unter 2. Umsetzen des Cadmiumsulfids mit Jodlösung und Zurücktitrieren mit Thiosulfat.

4. Oxydimetrisches Verfahren nach H. Pinsl[5]). Lösen von 10 *g* wie unter 2. Absorbieren der entwickelten Gase in 5%iger Natronlauge. Oxydieren mit Permanganat, Zusetzen von Oxalsäure, Zurücktitrieren mit Permanganat.

5. Jodometrisches Verfahren nach H. Kinder[6]). Lösen von 10 *g* wie unter 2. Auffangen der mit Wasser gewaschenen Gase in

---

[1]) Ber. Nr. 84 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute; durch Arch. f. Eisenhüttenwesen **5**, 101 (1931). — [2]) O. Bauer und E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 214 (1922). — [3]) A. Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 10. Aufl., S. 113 (1918). — [4]) Stahl u. Eisen **26**, 800 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 332 (1907). — [5]) Stahl u. Eisen **44**, 72 (1924); vergl. diese Ztschrft. **84**, 49 (1931). — [6]) Stahl u. Eisen **31**, 1838 (1911); vergl. diese Ztschrft. **52**, 691 (1913).

ammoniakalischer Cadmiumchloridlösung, Abfiltrieren des Cadmiumsulfids, Eintragen des Niederschlags in überschüssige KJ-Lösung, Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat, Zurücktitrieren mit Thiosulfat.

6. Verbrennungsverfahren nach C. Holthaus[1]). Verbrennen von 2 *g* im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom bei 1000—1100° C. Auffangen der Gase in gemessener 0,05 n-Natronlauge und Wasserstoffsuperoxydlösung, Zurücktitrieren mit 0,05 n-Schwefelsäure und Kongorot.

Nach diesen 6 Verfahren wurden von 6 verschiedenen Laboratorien ein Hämatitroheisen mit 0,13% S und ein Gießereiroheisen mit 0,04% S mit den aufgeführten Ergebnissen untersucht. Auch hier werden an dieser Stelle nur die Grenzwerte angegeben.

Probe	% S nach Verfahren					
	1	2	3	4	5	6
Hämatit . . .	0,122-131	0,121-135	0,124-130	0,125-133	0,122-126	0,126-131
Hämatit im Rückstand	—	0,002-3	—	—	—	—
Gießerei-Roheisen	0,038-41	0,037-44	0,039-42	0,040-44	0,036-43	0,041-44

Bei dem Verfahren 2 wurde auf Methylsulfid geprüft durch Anbringen einer glühenden Capillare hinter der Vorlage. Es wurden nur Spuren gefunden, die die Resultate nicht ändern.

Mit Ausnahme von Verfahren 4, das etwas zu niedrige Resultate gibt, sind alle nachgeprüften Verfahren zur Schwefelbestimmung geeignet, aber auch das Verfahren 4 gibt noch brauchbare Resultate. Die maßanalytischen Verfahren arbeiten am schnellsten und hier verdient wieder das Verfahren 6 den Vorzug, weil es am wenigsten Zeit beansprucht. Wenn bei den Entwicklungsverfahren bisweilen Fehlbestimmungen vorkommen, so können sie nur auf Fehler in der Arbeitsweise oder auf die Anwendung von nicht genügend starker Salzsäure zum Lösen zurückgeführt werden.

Bezüglich der Methode von W. Schulte[2]) zur maßanalytischen Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl bemerken D. N. Monastyrski und A. L. Ostaschewskaja[3]), daß man das in der sauren Cadmiumacetatlösung suspendierte Cadmiumsulfid direkt jodometrisch titrieren kann. Vor dem Zurücktitrieren des überschüssigen Jods ist es nicht notwendig, die Lösung zu verdünnen, auch ist das nachträgliche Zusetzen von Salzsäure überflüssig. W. M. Hartmann.

[1]) Stahl u. Eisen **44**, 1514 (1924); vergl. diese Ztschrft. **84**, 50 (1931). — [2]) Stahl u. Eisen **26**, 985 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 327 (1907). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 696 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2208 (1932).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Stettiner.

Citronensäure. Über spezifische Reaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung der Citronensäure in biologischen Flüssigkeiten, ihre Grundlagen, ihre Anwendung und Empfindlichkeit berichtet E. Cattelain[1]). Er bespricht das Verfahren von G. Denigès[2]), das auf der Bildung von Acetondicarbonsäure mit Kaliumpermanganat und deren Nachweis durch Fällung mit Schwefelsäure beruht, den Nachweis der Acetondicarbonsäure als Pentabromaceton nach L. Stahre[3]), die Oxydation der Citronensäure zu Aceton und ihre Bestimmung als Jodoform nach A. I. Kogan[4]) und schließlich die von T. Thunberg[5]) empfohlene Dehydrierung der Citronensäure und Übertragung des Wasserstoffs auf Methylenblau unter Umwandlung zur Leukobase durch die aus Gurkensamen gewonnene Citrodehydrogenase (vergl. hierzu den folgenden Bericht!). Das zuletzt genannte Verfahren übertrifft an Empfindlichkeit alle übrigen. Zum Schluß wird eine Übersicht über den Citronensäuregehalt der wichtigsten biologischen Flüssigkeiten gegeben.

Zum Nachweis der Citronensäure mittels der biologischen Farbenreaktion verwendet T. Broman[6]) Samenextrakte von Echinocystis lobata an Stelle der von Cucumis sativa[7]). Die Empfindlichkeit ist etwa gleich der des Gurkensamenextraktes. Die maximale Entfärbungszeit wurde bei 10 bis $20 \cdot 10^{-3}$ Mikromol Citronensäure im *ccm* gefunden. Allerdings üben dieselbe Wirkung auch $50-100 \cdot 10^{-3}$ Mikromol Hexosediphosphorsäure und $100-200 \cdot 10^{-3}$ Mikromol Adenosetriphosphorsäure aus. l-Äpfelsäure, Äthylalkohol und α-Glutaminsäure entfärben erst in 500- und mehrfacher Konzentration. Der Extrakt ist einfacher herzustellen, als der aus Cucumis bereitete; er entfärbt sich spontan erst in mehr als 100 Minuten.

Die quantitative Bestimmung der Citronensäure als Aceton nach A. I. Kogan[4]) soll nach Angabe von B. Romani[8]) Acetonwerte ergeben, die der Citronensäuremenge nicht proportional sind, sondern je nach den Versuchsbedingungen schwanken.

Die Anwendbarkeit des Koganschen Verfahrens auf käufliches Calciumcitrat untersuchten C. di Pietro und E. Solarino[9]). Sie zersetzten das Salz mit Schwefelsäure, reinigten mit Alkohol, destillierten

---

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **13**, 435 (1931). — [2]) Procès verbaux des Séances de la Soc. des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux 1891; vergl. diese Ztschrft. **40**, 121 (1901). — [3]) Nordisk Farmaceutisk Tidskrift **2**, 141 (1897); vergl. diese Ztschrft. **36**, 195 (1897). — [4]) Diese Ztschrft. **80**, 112 (1930). — [5]) Skand. Arch. f. Physiol. **24**, 57 (1910). — [6]) Skand. Arch. f. Physiol. **64**, 171 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 412 (1932). — [7]) T. Thunberg, Biochem. Ztschrft. **206**, 109 (1929). — [8]) Annali Chim. Appl. **21**, 496 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2071 (1932). — [9]) Annali Chim. Appl. **22**, 462 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2693 (1932).

in Gegenwart von 0,08%iger Kaliumpermanganatlösung (Kogan gibt 1,5% an) und bestimmten das Aceton nach J. Messinger[1]). Vergleiche mit dem Verfahren von G. Romeo und N. Sciacca[2]) ergaben gute Resultate, doch erfordert die Durchführung der Analyse zu große Sorgfalt, als daß man sie als Schnellverfahren verwenden könnte.

H. Stettiner.

Verschiedene organische Säuren. Farbreaktionen einiger Carbonsäuren mit Aldehyden und Schwefelsäure beschreibt L. Ekkert[3]). Es wird eine außerordentlich große Zahl von Reaktionen beschrieben. Hier sei nur erwähnt, daß mit den benutzten Aldehyden (Benzaldehyd, Formaldehyd, Furfurol, Zimtaldehyd und vielen anderen) die niederen gesättigten Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und Buttersäure sowie Valerian-, Capron- und Caprylsäure keine Veränderung zeigen, daß dagegen Palmitin-, Stearin-, Öl- und Ricinolsäure mit Aldehyden intensive Färbungen geben.

Die Verteilungsmethode zur Untersuchung von Gemischen zweier organischer Säuren überträgt C. H. Werkman[4]) vom ursprünglich benutzten System Isopropyläther-Wasser[5]) auf das System Äthyläther-Wasser. Bei gleicher Anordnung der Versuche, wie früher beschrieben, ergeben sich für eine Temperatur von 25° folgende Konstanten und für gleiche Volumina Äther und Wasser folgende Teilungskoeffizienten:

Säure	Konstante 0,1 n-Lösung *ccm*	Teilungskoeffizient
Buttersäure	8,1	6,28 : 1
Propionsäure	12,4	1,73 : 1
Essigsäure	19,2	0,434 : 1
Milchsäure	22,5	—

Für die Berechnung von Essigsäure — Propionsäure — Buttersäuremischungen wird im Original eine graphische Darstellung gebracht.

Über eine weitere Anwendung der Verteilungsmethode zur Bestimmung von Gemischen niederer Fettsäuren berichten O. L. Osburn und C. H. Werkman[6]). Das Verfahren ist auf die Bestimmung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nebeneinander ausgedehnt worden. Für die Bestimmung dreier Säuren sind zwei „Verteilungskonstanten" notwendig. Diese werden dadurch gewonnen, daß 30 *ccm* der etwa auf 0,1 n gebrachten Säuremischung mit 60 *ccm* (K_1) und daneben mit 15 *ccm* (K_2) Isopropyläther ausgeschüttelt werden. Den Rückstand in der wäßrigen Lösung titriert man mit 0,1 n-Alkalilauge.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 3366 (1888); vergl. diese Ztschrft. **29**, 696 (1890). — [2]) Annali Chim. Appl. **20**, 80 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 309 (1931). — [3]) Pharm. Zentralhalle **72**, 228 (1931). — [4]) Iowa State College Journ. Science **4**, 459 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1273 (1932). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 302 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 202 (1931). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 264 (1931).

In der vorliegenden Arbeit wird als „Prozentverteilungskonstante" das Verhältnis der in der wäßrigen Phase verbleibenden Säure zur gesamten Säure, ausgedrückt in Prozent, an Stelle der früheren Verteilungskonstante benutzt, da in diesem Fall die Normalität der Säure zwischen 0,08 und 0,12 liegen darf. Aus den sechs Werten für die Prozentverteilungskonstanten der drei einzelnen Säuren wurde ein Nomogramm berechnet, das aus den experimentell ermittelten Werten der Prozentverteilungskonstanten K_1 und K_2 unbekannter Säuregemische deren Einzelbestandteile abzulesen gestattet. Die Berechnung kann auch mittels der drei nachstehend angegebenen Gleichungen erfolgen, worin A, P und B die Prozentgehalte an Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure und die Zahlen die von den Verfassern ermittelten Verteilungskonstanten der einzelnen Bestandteile bedeuten. Bei der experimentellen Durchführung der Analyse ist auf genaue Einhaltung der Temperatur von 25—26° C und der Gesamtkonzentration von 0,1 n zu achten.

$$K_1 = 0{,}915\,A + 0{,}705\,P + 0{,}398\,B$$
$$K_2 = 0{,}735\,A + 0{,}388\,P + 0{,}15\,B$$
$$100 = A + P + B.$$

Propionsäure in Gärungsflüssigkeiten bestimmt J. B. Mc Nair[1]) durch Umwandlung in Oxalsäure. Zu je 5,94 *ccm* 0,1 n-Propionsäure gibt man 1,5 *g* calcinierte Soda, 17,5 *ccm* 3,12%ige Kaliumpermanganatlösung und 27 *ccm* destilliertes Wasser in einen Erlenmeyerkolben. Man bedeckt mit einem kleinen und einem großen Becherglas und erwärmt auf dem Wasserbad 4 Stunden. Danach gibt man 5 *ccm* 95%igen Alkohol zu, um das überschüssige Kaliumpermanganat zu entfernen und filtriert vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab. Das Filtrat bleibt, mit Eisessig angesäuert und mit 3 *g* Calciumacetat versetzt, über Nacht stehen. Das ausgefallene Calciumoxalat wird mit Permanganat titriert. Ameisensäure und Essigsäure werden von dem beschriebenen Verfahren nicht mit erfaßt.

Die Bestimmung geringer Mengen flüchtiger organischer Säuren in Schwefelsäure hat D. N. Craig[2]) im Zusammenhang mit dem Studium der Korrosion von Akkumulatorplatten durchgeführt. Diese wird auf die Anwesenheit von Essigsäure zurückgeführt, die durch die Zersetzung hölzerner Trennungswände neben Ameisensäure entstehen kann. Das Verfahren wurde an Schwefelsäuren ausgearbeitet, denen bekannte Mengen dieser organischen Säuren zugefügt worden waren. Zunächst wurden aus 50 *ccm* der zu etwa 70% neutralisierten Schwefelsäure die flüchtigen Bestandteile bei 65—85° unter vermindertem Druck abgetrieben und sorgfältig aufgefangen; der trockne Rückstand wurde noch zweimal mit etwas Wasser versetzt und wieder destilliert, sodaß mit Sicherheit alle flüchtige Säure im Destillat vereinigt war. In diesem wurde die Essigsäure von der Ameisensäure nach dem Verfahren von C. Jones[3]) durch Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung und nach-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3249 (1932). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **6**, Nr. 267, 169 (1931). — [3]) Americ. Chem. Journ. **17**, 539 (1895); vergl. diese Ztschrft. **35**, 90 (1896).

folgendes Abdestillieren der Essigsäure getrennt. Der Gehalt an beiden Säuren ergab sich aus der Titration aliquoter Mengen der vor und nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat gewonnenen Destillate. Diese Titration erfolgte auf elektrometrischem Weg nach B. L. Clarke und L. A. Wooten[1]), bezw. D. A. Mc Innes und M. Dole[2]) mit Baritlauge unter Zusatz von Kochsalz und Chinhydron und Einleiten von Wasserstoffgas. Die Apparatur war so eingerichtet, daß der Wasserstoff mittels Dreiweghahns sowohl durch das Schutzrohr der Elektrode als auch zum Durchrühren durch die Hauptmenge der Flüssigkeit geleitet werden konnte. Dadurch erübrigte sich die jedesmalige neue Ablesung des Nullpunktes nach der Alkalizugabe. Ausführliche Versuchsübersichten zeigen die Übereinstimmung der mit destillierten und nicht destillierten Säuregemischen erzielten Versuchsergebnisse [siehe auch den Bericht über die Bestimmung von Mineralsäuren in Essigsäure nach K. Täufel und G. A. Haber[3])]. Die Titration ist auch mit Phenolphthalein durchführbar, wenn zum Einstellen der Lauge ähnliche Säurekonzentrationen angewendet werden, wie sie bei der Analyse vorkommen. Hierdurch kann der Fehler ausgeglichen werden, der durch die Abweichung des Umschlagpunktes des Indikators vom Neutralisationspunkt und durch die Anwesenheit von Kohlensäure entsteht.

Da im benutzten Akkumulator die Ameisensäure an der positiven Platte oxydiert wird, kann man im allgemeinen annehmen, daß alle gefundene flüchtige organische Säure Essigsäure ist; die besondere Bestimmung der Ameisensäure wird daher meist überflüssig sein.

Anhydride organischer Säuren im Gemisch mit Säuren, die diesen Anhydriden nicht entsprechen, wurden von W. O. Lukaschewitsch[4]) bestimmt. Dem Verfahren liegt die Bildung von 1 Mol Ester und 1 Mol Säure bei der Einwirkung von Alkohol zu Grunde. Von zwei Einwagen von je 1 *g* wird die erste in 80 *ccm* kohlensäurefreiem Wasser gelöst und kalt gegen Phenolphthalein titriert; die zweite kocht man mit 15 *ccm* Methylalkohol 30 Minuten, verdünnt mit Wasser und titriert dann. Die Differenz beider Titrationen ergibt, mit einem Faktor multipliziert, die dem Anhydridgehalt entsprechende Acidität. Für die Bestimmung von Phthalsäureanhydrid neben Phthalsäure und Benzoesäure beträgt der Faktor 2/0,994, für Maleinsäureanhydrid neben Benzoesäure 2/0,993.

Die Äquivalentgewichte krystallisierter organischer Säuren lassen sich nach P. Pfeiffer und R. Hansen[5]) aus der Aufnahmefähigkeit für trocknes gasförmiges Ammoniak berechnen. Die Versuche der Verfasser zeigten, daß Monocarbonsäuren von einer Dissoziationskonstante bis mindestens herunter zu 1.10^{-5} (bei 25°), Dicarbonsäuren, soweit ihre zweite Dissoziationskonstante 2 bis 3.10^{-6}

[1]) Journ. Physical Chem. **33**, 1468 (1929). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1119 (1929); vergl. diese Ztschrft. **90**, 437 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 56 (1933). — [4]) Journ. chem. Ind. [russ.] **8**, 1086 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1125 (1932). - [5]) Journ. f. prakt. Chem. **130**, 1 (1931).

nicht unterschreitet, Ammoniak quantitativ aufnehmen. Estergruppen und Lactonbindungen scheinen mit dem Ammoniak nicht zu reagieren; ebenso verhält sich Glykokoll wegen seiner niedrigen Dissoziationskonstante indifferent. Die Arbeitsweise ist folgende: Über die in einem U-Röhrchen befindliche, gut getrocknete Substanz wird aus einer Bombe mit Natronkalk getrocknetes Ammoniak geleitet, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Hinter das U-Rohr ist ein Natronkalkrohr geschaltet. Ist das Gewicht konstant, so wird durch das U-Rohr so lange ein trockner Luftstrom geleitet, bis wiederum Gewichtskonstanz erreicht ist. Dann ist die Gewichtszunahme gleich dem von der Säure aufgenommenen Ammoniak. Die Versuchsdauer beträgt meist 1—2 Stunden, in Ausnahmefällen auch einige Tage. H. Stettiner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Essig. Über die Weine für die Weinessigfabrikation äußert sich P. Berg[1]). Er berichtet zunächst über drei eigenartig zusammengesetzte Weine, die u. a. bei einem Alkoholgehalt von 93,4—98,5 *g* i. *l* ein zuckerfreies Extrakt von 33,2—36,7 *g* i. *l*, Zucker 6,3—8,0 *g* i. *l* und Glycerin 10,8—17,4 *g* i. *l* aufwiesen. Äußerlich handelte es sich um Produkte von goldgelber Farbe, die geschmacklich keinerlei Bukett frischer Trauben erkennen ließen. Im übrigen waren die Weine schwach essigstichig und von unreinem muffig-dumpfen Geschmack. Der Verfasser definiert den Geschmackscharakter dieser Weine als sherry-, bezw. madeiraähnlich. Der Geschmacksbefund deutet schon darauf hin, daß hier Trockenbeeren zur Herstellung der Weine verwendet sein müßten. Im Einklang hiermit stehen die abnormen Gehalte an zuckerfreiem Extrakt und auch an Asche (3,0—4,6 *g* i. *l*). Auch der hohe Glyceringehalt deutet, falls man von einem Glycerinzusatz absieht, auf Trockenbeeren. Ein sicheres Kennzeichen lieferte jedoch die Feststellung einer überaus hohen Luminescenz. Nach den Beobachtungen des Verfassers handelt es sich bei dem Körper, der die Luminescenz bedingt, um einen ebenso leicht löslichen Stoff wie Zucker; offenbar ist dieser Stoff ein Produkt der Überreife der Trauben und nicht nur ein solches des Trocknungsprozesses. Berg macht hierbei eine scharfe Trennung zwischen Dessertweinen und herben Tischweinen, letztere werden ordnungsmäßig durchweg aus frischen Beeren gewonnen, nur Strohweine und Trockenbeerausleseweine sind als Ausnahme anzuführen. Dessertweine luminescieren alle mehr oder weniger, da sie meist aus überreifem Traubenmaterial gewonnen werden, herbe Tischweine aus frischen Trauben dagegen luminescieren nicht. Aus der Luminescenz der herben Weine schließt Verfasser auf die Verwendung überreifer, getrockneter Beeren,

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 357 (1932).

mit anderen Worten auf die Verwendung von Rosinen oder Korinthen. Verfasser hat deshalb auch obige für die Weinessigfabrikation bestimmten Weine als Rosinen-, bezw. Korinthenweine beanstandet.

Eine historische Darstellung der Anforderungen, die vom reellen Handel, bezw. von der Nahrungsmittelkontrolle im Laufe der Zeit an Essig gestellt worden sind und neuerdings in den 1930 vom Reichsgesundheitsamt herausgegebenen Entwürfen über Essig und Essigessenz ihren Niederschlag gefunden haben, gibt A. Beythien[1]). Strittig waren von jeher drei Punkte: 1. Der Säuregehalt, 2. der Gegensatz zwischen Gärungs- und Essenzessig und 3. die Beurteilung des Weinessigs. Einigkeit zwischen den Interessenten besteht bezüglich des ersten Punktes. Der Mindestessigsäuregehalt von 3,5% für Speiseessig, wie er in obigem Entwurf festgelegt ist, wird allgemein anerkannt. Bei Punkt 2 ist hervorzuheben, daß die Gärungsindustrie wünscht, dem Gärungsessig eine Vorzugsstellung gegenüber dem Essenzessig zu verschaffen. Wenn die in dem Entwurf beabsichtigte Regelung Verordnung wird, ist von dem Analytiker die Aufgabe zu lösen, die Unterschiebung von Essenzessig oder seinen Zusatz zu Gärungsessig nachzuweisen. Nach Ansicht des Verfassers kommt hierzu allein die quantitative Bestimmung der Ameisensäure nach Fincke in Frage. In Destillationsessig stellte Fincke auf 1000 *g* Gesamtsäure 0,39—12,04 *g* Ameisensäure fest, während Spritessig nur 0—0,38, Weinessig nur 0,06—0,51 *g* enthielt. Möglicherweise kann auch der Gehalt an Acetaldehyd, der sich nur bei der Essiggärung bildet, zur Unterscheidung herangezogen werden. Was Punkt 3 angeht, so stellt der Entwurf hier wohl eine Regelung dar, der allgemein zugestimmt werden kann. Was die chemische Untersuchung des Weinessigs betrifft, so hat die Prüfung sich auf die charakteristischen Weinbestandteile wie Extrakt, Asche, Phosphorsäure, Glycerin, Eiweiß zu erstrecken, wobei allerdings bei der Beurteilung zur Vorsicht zu mahnen ist. Ferner ist bei Weinessig, Bier- und Obstessig eine Prüfung auf Acetylmethylcarbinol unerläßlich. Auch die Bestimmung des formoltitrierbaren Stickstoffs kann wertvolle Fingerzeige geben. Der Verfasser weist ferner auf die Schweizer Vorschrift hin, die für Weinessig einen Mindestgehalt an zuckerfreiem Extrakt von 10 *g* und an Asche von 1 *g* in einem Liter fordert. R. Strohecker.

Mit der analytischen Charakterisierung des Safrans hat sich A. Bonis[2]) befaßt. Bei seinen Untersuchungen stellte sich heraus, daß die wasserlöslichen Stoffe des Safrans sehr konstante Werte aufweisen und immer etwa 60% betragen. Als Bestimmungsmethode wird folgendes Verfahren empfohlen: In einen mit Glashahn versehenen Glascylinder, auf dessen Boden sich etwas Glaswolle befindet, gibt man 1 *g* trocknen Safran. Man setzt nun 10 *ccm* Wasser zu und läßt damit 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung. Dann läßt man die wäßrige Lösung durch den Hahn ab in einen 100 *ccm*-Meßkolben. Hierauf läßt man weitere 10 *ccm* Wasser 1 Stunde mit den Safrannarben in Berührung,

[1]) DeutschNahrungsm.-Rundschau Nr. 20, 153 (1932). — [2]) Ann. falsific. **25**, 268 (1932).

läßt jetzt die Flüssigkeit wieder ab und wiederholt das Auslaugen, bis der Meßkolben ungefähr gefüllt ist. Auch der letzte Extrakt ist stets noch gefärbt. Die im Rückstand befindlichen Farbstoffreste können jedoch vernachlässigt werden. Nach dem Auffüllen des Meßkolbens werden 20 *ccm* in gewogener Schale auf dem Wasserbad eingedampft. Nach 4 Stunden läßt man erkalten und bringt zur Wägung. Der Verfasser berichtet weiter über Verfälschungen des Safrans durch Eintauchen in Zucker- oder Honig- oder Salzlösungen, wodurch Beschwerungen bewirkt werden sollen. Steigt der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen über 61%, so liegt Fälschungsverdacht vor. Den zugesetzten Zucker kann man nach der Formel: $x = \frac{(E - 60).100}{40}$, in der E den Extrakt darstellt, berechnen. R. Strohecker.

Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Bleimengen in Lebensmitteln empfehlen A. Macheboeuf, H. Cheftel und J. Blass[1]). Das Verfahren dauert 4—5 Stunden und gestattet noch die Bestimmung von 0,1—0,2 *mg* Blei. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: Einige *g* Substanz, entsprechend einem Bleigehalt von etwa 0,15—0,25 *mg*, werden mit 1 *ccm* Salpetersäure und 1 *ccm* Schwefelsäure zerstört. Man setzt dann 3 *ccm* Wasser zu und erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man führt dann in ein hitzebeständiges Zentrifugierrohr über und wäscht 4mal mit je 1 *ccm* Wasser nach. Nach Zusatz von 0,2 *g* Calciumsulfat werden 10 *ccm* durch Schwefelsäure angesäuerter Alkohol zugefügt, derart, daß man das ursprünglich verwendete Gefäß zunächst damit ausspült. Nach dem Umschütteln wird zentrifugiert und durch ein Filter dekantiert. Die Alkoholbehandlung wiederholt man 3mal, dann wäscht man mit 70%igem nicht angesäuerten Alkohol nach. Auf die Hauptmenge des noch im Zentrifugierglas befindlichen Niederschlags gibt man dann 10 *ccm* einer Ammonacetatlösung und erhitzt über direkter Flamme. Die heiße Lösung gießt man dann über das Filter. Nach 4maliger Wiederholung ist der Bleisulfatniederschlag in Lösung gegangen. Man dampft das Filtrat dann auf dem Wasserbad etwas ein und gibt die Lösung in einen graduierten Meßcylinder, wo man sie auf 15 *ccm* auffüllt. Hierauf setzt man 1,5 *ccm* einer Gelatinelösung (5:100) und 2 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu. Man vergleicht dann den durch Bleisulfid bedingten Farbton mit aus Bleiacetat gewonnenen Standardlösungen, die 0,150, 0,175, 0,200, 0,225 und 0,250 *mg* Blei enthalten. Wismut und Quecksilber stören nicht, Silber darf nur in Mengen unter 0,1 *mg* vorhanden sein. R. Strohecker.

Prüfungen mit Hilfe des ultravioletten Lichtes. Untersuchungen über die Fluorescenz von Mehlen und Ölen des schwarzen Senfes unter dem ultravioletten Licht (Wood-Licht) haben A. Juillet, A. Bassouls und J. Courp[2]) angestellt. Sie verwendeten zu ihren Prüfungen Filter, die für Licht verschiedener Wellenlänge durchlässig

[1]) Compt. rend. **195**, 146 (1932). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. **38**, 473 (1931).

waren. Die Schwankungen in der Intensität der Fluorescenz wurden mit Hilfe eines Komparators von Rippert-Bernheim gemessen. Die Untersuchungen zeigen, daß der Komparator mehr eine qualitative als eine quantitative Bestimmung gestattet. Die Gegenwart von Kurkuma, weißem Senf, Getreideverfälschungen u. a. m. kann unter der Ultralampe leicht erkannt werden. Noch 5% Kurkuma und 10% weißer Senf geben sich durch die Fluorescenz deutlich zu erkennen. Kurkumabeimengungen bewirken eine gelbe Luminescenz, während Getreideverfälschungen, Abfälle der Stärkefabrikation und Maiskuchen eine intensive blaue Fluorescenz bedingen. In einer zweiten Abhandlung teilen A. Juillet und J. Courp[1]) Untersuchungen von verschiedenen Ölkuchenarten mit, die gleichfalls mit Hilfe der Ultralampe geprüft worden waren. Es zeigte sich, daß Intensität und Farbe der Fluorescenz Anhaltspunkte für die Bestandteile der Ölkuchen liefern. Besonders günstig lagen die Verhältnisse bei Erdnußkuchen. Was die Verfälschungen angeht, so kann man unterscheiden zwischen Stoffen, die die Luminescenz der Ölkuchen vermindern, wie Mineralstoffe (Talk, Kreide, Gips, Oker usw.), Kakaoschalen, Erdnußschalen, Sägespäne, Reishülsen und solchen Verfälschungsmitteln, die die Fluorescenz verstärken. Hierzu zählen: die Mehle und Abfälle der Getreidearten, alles Produkte, die reich an Stärke sind. Messungen mit Hilfe des Komparators orientieren über die vorliegenden Verfälschungsmittel.

Gleichfalls mit Prüfungen, die sich der filtrierten ultravioletten Strahlen bedienen, hat sich M. Guyot[2]) befaßt. Er hat zur Messung der Fluorescenzintensität auch den photoelektrischen Apparat von M. Bernheim verwendet, bei dem eine zahlenmäßige Erfassung des Intensitätsgrades und eine Definition der Farbe möglich ist.

R. Strohecker.

Vitamine. Über den Wert und die Grenzen der chemischen Vitaminreaktionen bei Lebertran berichtet W. Brandrup[3]). Der Verfasser behandelt in der vorliegenden Arbeit zunächst die chemische Prüfung des Lebertrans auf Vitamin A. Die im D.A.B. 6 angegebene Methode mit Chloroform und Schwefelsäure und die Antimontrichloridreaktion, wenn man sie beide überhaupt als charakteristisch für Vitamin A ansprechen will, sind nur brauchbar für reine Lebertrane; bei Emulsionen wie auch bei dem daraus isolierten Tran treten infolge gewisser durch die Geschmackskorrigenzien bedingten Beimengungen Störungen auf, die die Chloroform-Schwefelsäurereaktion als Vitamin A-Reaktion völlig ausschließen, bei der Antimontrichloridreaktion die Ergebnisse unsicher gestalten. Einwandfreien Aufschluß über den Vitamin A-Gehalt liefert bei Emulsionen nur der biologische Versuch.

A. F. Mc Carley[4]) macht darauf aufmerksam, daß bei der Antimontrichloridreaktion auf Farbstoffe, die mit dem Reagens reagieren können,

[1]) Bull. Sciences Pharmacol. **38**, 562 (1931). — [2]) Ann. falsific. **25**, 263 (1932). — [3]) Pharm. Ztg. **77**, 536 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1485 (1932). — [4]) Analyst **57**, 709 (1932).

Rücksicht genommen werden muß. Gewisse öllösliche Anilinfarbstoffe geben mit Antimontrichlorid karminrote bis violette Färbungen. So fand Carley in Paraffin, das für medizinische Zwecke bestimmt war, einen derartigen Farbstoff. Allerdings war die mit Antimontrichlorid erhaltene Färbung nicht ganz identisch mit der Blaufärbung, die ein Lebertran bei dieser Reaktion liefert; nur Kurkuma lieferte eine Färbung, die derjenigen von Lebertran sehr nahe kam. Die durch Anilinfarbstoff bedingten Farben waren gegen Licht und Hitze beständig, während der von Kurkuma herrührende Farbstoff unbeständig war.

R. Strohecker.

Allgemeine Methoden. Beiträge zur Jodcolorimetrie der Stärke nach der Methode von Paloheimo lieferten L. und I. Paloheimo[1]). Die Verfasser geben das nachstehende verbesserte Analysenschema: Die zur Färbung notwendige Jodlösung stellt man durch 4fache Verdünnung einer gesättigten Lösung von Jod in 5%iger Jodkaliumlösung her. Die Standardlösung gewinnt man in folgender Weise: 500 *mg* lufttrockne Stärke von bekanntem Wassergehalt werden mit destilliertem Wasser zunächst in der Kälte aufgeschlämmt, dann mit heißem Wasser auf 380 *ccm* gebracht. Nun erhitzt man zum Sieden und setzt 20 *ccm* n-Schwefelsäure zu. Man hält 30 Minuten im Sieden, indem man 3—4mal mit Wasser auf 400 *ccm* nachfüllt. Jetzt läßt man 5 Minuten heiß stehen, kühlt dann im fließenden Wasser ab und füllt auf 500 *ccm* auf. Von dieser Lösung werden 25 *ccm* in einem 500 *ccm*-Kolben nach Zusatz von 5 *ccm* der obigen Jodlösung auf die Marke aufgefüllt. Die zu prüfende Lösung wird in folgender Weise hergestellt: 1 *g* feingemahlenes, lufttrocknes Material oder bei wasserreichem Material 5—10 *g* werden in der bei der Standardlösung beschriebenen Weise behandelt, nur daß man die Lösung vor dem Auffüllen auf 500 *ccm* durch einen mit Seihtuch versehenen und mit Seesand beschickten Büchnertrichter heiß filtriert. Von der gewonnenen Lösung pipettiert man so viel in einen 500 *ccm*-Meßkolben, daß sicher in dieser Menge mehr Stärke enthalten ist als in den 25 *ccm* der Standardgrundlösung. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie bei der Standardlösung. Fernerhin ist noch eine Verdünnungslösung herzustellen. Man gibt hierzu 5 *ccm* Jodlösung in einen 500 *ccm*-Meßkolben und füllt mit Wasser auf die Marke auf. Diese Lösung hat somit die gleiche Jodkonzentration wie die Standard- oder die zu prüfende Lösung. Man gibt nun zunächst in ein Colorimeterglas (Durchmesser 5—5,5 *cm*) 100 *ccm* der zu prüfenden Lösung, in ein zweites Colorimeterglas 150 *ccm* der Standardlösung. In einer einfachen Colorimeterkamera setzt man nun zu der zu prüfenden Lösung so viel Jodverdünnungslösung zu, daß im durchfallenden Licht Farbgleichheit vorhanden ist. Die Jodkonzentration bleibt dabei stets dieselbe, nur die Stärkekonzentration verringert sich dauernd, um sich derjenigen der Standardlösung zu nähern. Unter Berücksichtigung der Verdünnungen läßt sich dann der Stärkegehalt ermitteln.

[1]) Biochem. Ztschrft. **238**, 391 (1931).

L. Paloheimo und Jivo Antila[1]) haben dann zu den jodcolorimetrischen Stärkebestimmungen das Pulfrich-Photometer herangezogen. Beim Vergleich des colorimetrischen mit dem photometrischen Verfahren ergibt sich, daß zwar das letztere einfacher ist, da die Standardlösung entbehrt werden kann, daß aber bei den Lösungen gegenüber der photometrischen Messung eine gewisse Überempfindlichkeit vorliegt, was vermutlich auf der leichten Veränderung der Lichtabsorptionsverhältnisse der Stärkelösungen beruht.

G. Pfeiffer[2]), der sich mit der Zusatzverbrennung bei der Jodbestimmung in organischen Produkten mittels Säureaufschlusses befaßt hat, beobachtete bei Jodbestimmungen in Kartoffelflocken eine Entzündung auftretender Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grund empfiehlt er eine Sicherheitsmaßnahme beim sauren Aufschluß mit Zusatzverbrennung. Die empfohlene Anordnung besteht darin, daß ein 2 *cm* langes Glasröhrchen in die Schlauchverbindung zwischen Aufschlußgefäß und Quarzrohr eingeschoben wird; in das Röhrchen (6—7 *mm* lichte Weite) ist senkrecht zur Strömungsrichtung ein Platindrahtnetz mit 200 Maschen je *qcm* eingeschmolzen. Hierdurch wird die Entzündung etwa auftretender Kohlenwasserstoffe verhindert. R. Strohecker.

Untersuchung von Honig. Mit der Fieheschen Reaktion[3]) haben sich H. W. de Boer und E. D. Wertheim[4]) befaßt. Die Verfasser fanden, daß bei einer Reihe von Honigproben, deren p_H-Wert zwischen 3,7 und 4,5 schwankte, nach 6stündiger Erhitzung auf 90° Oxymethylfurfurol vorhanden war, d. h. eine positive Fiehe-Reaktion beobachtet wurde. Bei fünf Honigproben wurde eine positive Fiehe-Reaktion erhalten

nach	24stündigem	Erhitzen	auf	60°
„	12 „	„	„	70°
„	6 „	„	„	80°
„	3 „	„	„	90°
„	etwa 1 „	„	„	100°.

Es wurden Oxymethylfurfurolmengen von 6,0—250 *mg* festgestellt. Die Höhe des Gehaltes ist abhängig von der Dauer und der Höhe der Erhitzung. Eine positive Fiehe-Reaktion wurde schon beobachtet, wenn nur noch geringe Mengen Diastase vorhanden waren. Bei fortgesetztem Erhitzen können im Honig Mengen von Oxymethylfurfurol entstehen, die den Gehalt des Kunsthonigs daran übertreffen. Die Verfasser schließen daraus, daß eine positive Fiehe-Reaktion kein eindeutiges Zeichen für eine Verfälschung durch Kunsthonig sei. Aber auch die quantitative Oxymethylfurfurolbestimmung kann die Frage nach der Verfälschung des Honigs durch Kunsthonig nicht eindeutig beantworten.

Mit dem Ausfall der Fieheschen Reaktion in Mel depuratum hat sich W. Zimmermann[5]) befaßt. Er weist darauf hin, daß

[1]) Biochem. Ztschrft. **238**, 401 (1931). — [2]) Biochem. Ztschrft. **231**, 244 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 200 (1909). — [4]) Chem. Weekbl. **29**, 254 (1932). — [5]) Pharm. Zentralhalle **73**, 577 (1932).

bei zu starkem Erhitzen, also bei Bereitungsfehlern die Fiehesche Reaktion positiv ausfällt. Eine blasse Rötung (lachsfarben bis rosa ohne Niederschlagsbildung nach einigem Stehen) soll unbeanstandet bleiben.

H. W. de Boer und L. C. E. Kniphorst[1]) weisen in einer längeren Abhandlung nach, daß Heidehonig von Calluna vulgaris und Erica tetralix ein thixotropes Sol ist, dessen Erstarrungsgeschwindigkeit von 15—45° zunimmt, dagegen von 6—15° sinkt. Die Viscosität nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Erstarrungsgeschwindigkeit ist von einigen Faktoren abhängig. Vorerhitzung beschleunigt die Erstarrung. Auch Rühren in dem Honigsol vor dem Erhitzen ist auf die Erstarrungsgeschwindigkeit von Einfluß.

Den Wassergehalt des Honigs hat H. D. Chataway[2]) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Er hat vor allem die Beziehungen zwischen Brechungsindex und Wassergehalt einerseits und zwischen Viscosität und Wassergehalt andererseits geprüft. Als Ergebnis wird festgestellt, daß sich sowohl Brechungszahl als auch Viscosität des Honigs zur Ermittlung des Wassergehaltes eignen. Zur Bestimmung der Brechungszahl wurde das Zeissrefraktometer verwendet. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und auf 25° korrigiert (— 0,00023 je Grad). Die Viscosität wird in folgender Weise bestimmt: An etwa 25 *cm* langen und 15 *mm* weiten (lichte Weite) Röhren werden zwei Marken angebracht, die genau 14 *cm* voneinander entfernt sind. Die eine Marke soll etwa 2—3 *cm* von dem einen Ende entfernt liegen. Dieses Ende wird nun verkorkt; die Röhre wird mit Honig gefüllt, den man vorher verflüssigt hat. Man stellt dann die Röhre genau senkrecht auf und hängt ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer derart in den Honig, daß sich die Kugel 2,5 *cm* unter der Oberfläche befindet. Sobald die Temperatur konstant ist, läßt man eine Stahlkugel (0,47 *cm* Durchmesser), deren Gewicht 0,4370 ± 0,0002 *g* beträgt, in die Mitte der Röhre fallen und mißt mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit, die zwischen dem Durchtritt durch die erste und dem Durchtritt durch die zweite Marke verstrichen ist. Die Zeitablesung (in Sekunden) multipliziert man für jede Temperatur mit einem bestimmten, aus einer beigegebenen Tabelle erhältlichen Faktor, um den Wert auf 25° umzurechnen. In der Tabelle, S. 97/98, sind die den bei 25° beobachteten Brechungszahlen und Viscositäten entsprechenden Wassergehalte angegeben. Bei dünnflüssigen Honigen verwendet der Verfasser eine kleinere Stahlkugel für die Bestimmung der Viscosität; diese Kugel hat nur einen Durchmesser von 0,24 *cm*. Die Werte für diese Kugel sind in die nachstehende Tabelle nicht aufgenommen. Die Beleganalysen zeigen, daß der Wassergehalt des Honigs schnell und einfach mit Hilfe von Viscosität und Brechungszahl ermittelt werden kann. Eine Ausnahme machten nur Buchweizenhonig und unter Umständen fermentierter Honig, die beide abnorme Werte liefern können.

[1]) Chem. Weekbl. **29**, 526 (1932). — [2]) Canadian Journ. of Research **6**, 532 (1932).

Tabelle.

Bestimmung des Wassergehaltes aus Viscosität und Brechungszahl.

Wassergehalt %	Fallzeit der Stahlkugel durch 14 *cm* Sekunden	Brechungszahl bei 25°	Wassergehalt %	Fallzeit der Stahlkugel durch 14 *cm* Sekunden	Brechungszahl bei 25°
12,0	982	1,50550	15,9	79,1	1,49557
12,1	906	1,50529	16,0	75,0	1,49533
12,2	840	1,50504	16,1	70,8	1,49507
12,3	776	1,50481	16,2	67,4	1,49482
12,4	719	1,50454	16,3	63,6	1,49457
12,5	668	1,50427	16,4	60,7	1,49431
12,6	618	1,50401	16,5	57,8	1,49405
12,7	575	1,50374	16,6	54,8	1,49382
12,8	535	1,50346	16,7	52,1	1,49357
12,9	496	1,50319	16,8	50,0	1,49333
13,0	462	1,50293	16,9	47,5	1,49307
13,1	428	1,50266	17,0	45,4	1,49283
13,2	400	1,50240	17,1	43,3	1,49259
13,3	374	1,50219	17,2	41,2	1,49234
13,4	348	1,50189	17,3	39,1	1,49210
13,5	325	1,50162	17,4	37,1	1,49185
13,6	304	1,50136	17,5	35,5	1,49160
13,7	285	1,50111	17,6	33,7	1,49134
13,8	266	1,50084	17,7	32,2	1,49108
13,9	251	1,50061	17,8	30,8	1,49083
14,0	237,7	1,50035	17,9	29,4	1,49057
14,1	221,3	1,50010	18,0	28,1	1,49032
14,2	208,4	1,49985	18,1	26,9	1,49009
14,3	196,3	1,49960	18,2	25,7	1,48983
14,4	185,4	1,49940	18,3	24,7	1,48959
14,5	174,2	1,49910	18,4	23,6	1,48935
14,6	164,8	1,49884	18,5	22,6	1,48909
14,7	155,2	1,49859	18,6	21,7	1,48885
14,8	145,9	1,49832	18,7	20,7	1,48860
14,9	137,7	1,49807	18,8	19,86	1,48840
15,0	129,8	1,49781	18,9	19,05	1,48811
15,1	122,2	1,49756	19,0	18,28	1,48786
15,2	116,4	1,49735	19,1	17,54	1,48762
15,3	109,4	1,49706	19,2	16,79	1,48732
15,4	102,8	1,49681	19,3	16,07	1,48713
15,5	97,5	1,49657	19,4	15,45	1,48690
15,6	92,1	1,49632	19,5	14,83	1,48666
15,7	87,5	1,49607	19,6	14,22	1,48641
15,8	83,2	1,49581	19,7	13,65	1,48618

wenden!

Wassergehalt %	Fallzeit der Stahlkugel durch 14 *cm* Sekunden	Brechungszahl bei 25°	Wassergehalt %	Fallzeit der Stahlkugel durch 14 *cm* Sekunden	Brechungszahl bei 25°
19,8	13,15	1,48593	21,2	7,82	1,48284
19,9	12,65	1,48570	21,3	7,53	1,48261
20,0	12,16	1,48548	21,4	7,28	1,48240
20,1	11,70	1,48526	21,5	7,03	1,48217
20,2	11,25	1,48503	21,6	6,76	1,48195
20,3	10,84	1,48481	21,7	6,50	1,48172
20,4	10,45	1,48460	21,8	6,28	1,48149
20,5	10,07	1,48437	21,9	6,10	1,48127
20,6	9,68	1,48416	22,0	5,89	1,48103
20,7	9,33	1,48394	22,1	5,72	1,48080
20,8	9,03	1,48373	22,2	5,50	1,48056
20,9	8,69	1,48352	22,3	5,31	1,48031
21,0	8,38	1,48329	22,4	5,13	1,48008
21,1	8,07	1,48305	22,5	4,95	1,47982

Eine spezifische Prüfung auf Orangenblütenhonig, den wertvollsten Blütenhonig, empfiehlt R. E. Lothrop[1]). Die Methode gründet sich auf die durch Untersuchungen bewiesene Tatsache, daß Orangenblütenhonig als Bestandteil des Aromas Methylanthranilat (o-Aminobenzoesäure-Methylester) enthält, während dieser Körper in anderen Blütenhonigen nicht festgestellt wurde. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt: 1 *kg* Honig wird in 600—800 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst; die Lösung wird der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man destilliert 700 *ccm* über und zieht das Destillat dreimal nacheinander mit 35 *ccm* Chloroform aus. Die vereinigten, filtrierten Chloroformauszüge werden auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die letzten Reste Lösungsmittel durch einen Luftstrom entfernt werden. Unmittelbar darauf versetzt man mit 2 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und führt die Lösung in ein Reagensglas über. Nach dem Abkühlen setzt man einen Tropfen 5%ige Natriumnitritlösung zu und zur Beseitigung nitroser Gase einige Kryställchen Harnstoff. Die diazotierte Lösung wird dann einer Mischung von 1 *ccm* einer 0,5%igen β-Naphthollösung, von 1 *ccm* 10%iger Natronlauge und von 1 *ccm* 10%iger Natriumbicarbonatlösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von mindestens 0,0001 *g* Methylanthranilat entsteht dabei ein gelbroter Niederschlag. Die β-Naphthollösung bereitet man in der Weise, daß man 0,5 *g* reines β-Naphthol in 2 *ccm* 10%iger Natronlauge löst und dann auf 100 *ccm* verdünnt.

R. Strohecker.

Mit der analytischen Feststellung des Sauberkeitsgrades von Flaschen und anderen Behältnissen hat sich E. Vollhase[2]) beschäftigt. Er hat

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 395 (1932). — [2]) Pharm. Zentralhalle **73**, 497 (1932).

hierzu die in der Wasseranalyse gebräuchliche Permanganattitration herangezogen, da der Grad der Verschmutzung durch hohen Permanganatverbrauch angezeigt wird. Zur Prüfung des Sauberkeitsgrades von Flaschen empfiehlt der Verfasser im einzelnen folgendes Verfahren: a) Reinigung der Flaschen und sonstigen Behältnisse: In einem geeigneten, sauberen Kolben kocht man destilliertes Wasser ab. Die Menge wird so bemessen, daß nach dem Ausspülen des Meßcylinders, dem Reinigen der Glasstäbe und Pipetten noch wenigstens 250 *ccm* bei mehr als fünf hintereinander auszuführenden Bestimmungen, für jede weitere Bestimmung 25 *ccm* mehr Wasser zurückbleiben. Zunächst wird ein Meßcylinder, in den man die Glasstäbe hineingestellt hat, mit kochendem Wasser bis zum Rand gefüllt. Dann nimmt man die Glasstäbe heraus und spült sie nochmals mit heißem destillierten Wasser ab. Die Glasstäbe sind so hinzulegen, daß keine Berührung mit dem Tisch stattfindet. Die zum Ausspülen benutzte Wassermenge beträgt bei Gefäßen unter 100 *ccm* Inhalt so viel, daß die Flasche bis zum Hals gefüllt ist, bei Gefäßen von 100—350 *ccm* Fassungsvermögen 100 *ccm*, bei Gefäßen von 500—1000 *ccm* Inhalt 200 *ccm*, bei Gefäßen über 1000 *ccm* Inhalt für jede weiteren 500 *ccm* 100 *ccm* mehr. Man spült zuerst mit einem Teil des heißen Wassers aus dem Meßcylinder die Wandungen des zu prüfenden Gefäßes unter Reiben mittels Glasstabes ab und schüttelt den Behälter gründlich durch. Dann läßt man bedeckt auf Zimmertemperatur abkühlen. Der durch Abkühlen bedingte Volumverlust wird vernachlässigt. b) Titration des Spülwassers: Zur *Einstellung der Kaliumpermanganatlösung* kocht man in einem 150 *ccm* Erlenmeyerkolben 50 *ccm* destilliertes Wasser, 5 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung und 5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3). Unter Bedecken mit einem Uhrglas hält man 5 Minuten im Sieden. Darauf gibt man sofort 5 *ccm*, bezw. so viel 0,01 n-Oxalsäurelösung hinzu, daß vollkommene Entfärbung eintritt, und titriert dann mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung. Hierauf gibt man in den Kolben 10 *ccm* 0,01 n-Oxalsäurelösung und titriert erneut, da nunmehr etwa vorhandene organische Stoffe entfernt sind, mit Permanganatlösung auf Schwachrosa. Der Umrechnungsfaktor ergibt sich aus dem Quotienten $\frac{10}{\text{ccm Permanganatlösung}}$. Nach der Einstellung der Permanganatlösung ist der *Permanganatverbrauch des zum Ausspülen verwendeten destillierten Wassers* zu ermitteln. In einen 150 *ccm*-Kolben gibt man 50 *ccm* destilliertes Wasser, 0,1—0,2 *ccm* weniger Permanganatlösung als 10 *ccm* 0,01 n-Oxalsäurelösung entspricht, und 5 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3). Man kocht wie bei der Einstellung der Lösung 5 Minuten lang, setzt sofort 10 *ccm* 0,01 n-Oxalsäurelösung zu und titriert mit Permanganatlösung auf Schwachrosa. Die Differenz zwischen Gesamtpermanganatverbrauch und der 10 *ccm* Oxalsäurelösung entsprechenden Permanganatmenge, multipliziert mit 2 und dem oben erhaltenen Faktor der Permanganatlösung, ergibt den Permanganatverbrauch für 100 *ccm* Wasser. In derselben Weise wie beim destillierten Wasser wird nun auch *der Permanganatverbrauch von 50 ccm Spülwasser* festgestellt. Saubere Be-

hälter zeigen einen Permanganatverbrauch von höchstens 0,3 *ccm* 0,01 n-Lösung für 100 *ccm* des gesamten Fassungsvermögens. Werte von 0,45 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung können noch unbeanstandet bleiben. Ergebnisse, die diesen Wert um 10% übersteigen, deuten auf unsaubere Gefäße. Bei Gefäßen von 50 *ccm* Fassungsvermögen können 0,15 *ccm* 0,01 n-Permanganatlösung unbeanstandet bleiben. R. Strohecker.

Mit dem Nachweis von gewaschenen, abgeschabten und geölten Eiern hat sich P. Fr. Sharp[1]) befaßt. Die Methode zum Nachweis der gewaschenen Eier gründet sich darauf, daß die Eierschale an der Oberfläche Chloride und Kaliumsalze enthält, die beim Waschprozeß entfernt werden. Mit Hilfe einer Mikroreaktion lassen sich bei ungewaschenen Eiern Chlor und Kalium nachweisen, während gewaschene Eier negative Befunde liefern. Die Prüfung wird in der Weise ausgeführt, daß man auf die völlig reine Schale einen Tropfen destilliertes Wasser gibt, den man 5 Minuten einwirken läßt, dann dreht man das Ei um, sodaß der Tropfen unter dem Ei hängt, berührt damit einen Objektträger und bewegt das Ei in dem auf dem Objektträger haftenden Tropfen 25mal hin und her. Der so erhaltene Extrakt wird für den Chlorid- und Kaliumnachweis verwendet. Der Chlornachweis wird mit Hilfe von Silbernitrat, der Kaliumnachweis mit Hilfe von Kobaltinitrit erbracht. Die Nitritlösung wird in folgender Weise bereitet: 25 *g* $Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$, 25 *g* $NaNO_2$, 65 *ccm* destilliertes Wasser und 10 *ccm* Eisessig werden in der Kälte gemischt. Nachdem die Entwicklung von Dämpfen nachgelassen hat, wird zum Sieden erhitzt. Man läßt dann 24 Stunden in der Kälte stehen, füllt auf 150 *ccm* auf und filtriert. Von dieser Lösung gibt man einen Tropfen zu dem Schalenauszug. Man reibt mit einem Draht gut an; nach 5 Minuten erscheinen dann meist die Krystalle. Mit Öl behandelte Eier erkennt man daran, daß ein Ätherauszug aus der Schalenoberfläche nach dem Verdunsten des Äthers einen öligen Ring hinterläßt. Mit Sand abgeblasene, bezw. abgeschabte Eier erkennt man daran, daß an der Schalenoberfläche Protein nicht nachzuweisen ist. Der Nachweis des Proteins wird wie folgt erbracht: Die Eier werden in ein Metallgestell gebracht und 4—5 Sekunden in Wasser, dann 30 Sekunden in eine wäßrige Rosanilinhydrochloridlösung (1 *g* i. *l*) untergetaucht. Hierbei werden die nicht abgeschabten, noch proteinhaltigen Stellen der Schale gefärbt. Um den Farbstoff wieder zu entfernen, werden die Eier 1 Minute in 2%ige Natriumbisulfitlösung gelegt, dann gewässert und schließlich getrocknet. R. Strohecker.

Mit dem Nachweis von Gelatine in Milcherzeugnissen haben sich M. B. Jacobs und L. Jaffe[2]) befaßt. Es wird eine Methode empfohlen, die sich besonders für den Nachweis von Gelatine in saurem Rahm, in süßem Rahm, in gezuckerter und ungezuckerter Kondensmilch u. a. eignet. Das Verfahren wird in folgender Weise durchgeführt: 10 *ccm*

[1]) Ind. Eng. Chem. 24, 941 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 418 (1932).

Substanz werden mit 3 *ccm* Bleinitratlösung, 3 *ccm* Natronlauge, 5 *ccm* Wasser und 0,1 *g* trockener Tierkohle versetzt. Nach jedem Zusatz ist gut durchzurühren. Nach 5 Minuten langem Stehen wird filtriert. Zu 3 *ccm* des Filtrats fügt man 2 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und einige Tropfen frischer 5%iger Tanninlösung. Bei Gegenwart von Gelatine entsteht ein weißer oder brauner voluminöser Niederschlag. Bei Abwesenheit von Gelatine bleibt die Lösung völlig klar. Die verwendete Bleinitratlösung enthält 250 *g* $Pb(NO_3)_2$ auf 500 *ccm*, die Natronlauge 25 *g* NaOH auf 500 *ccm*. Der Bleinitratzusatz bezweckt die Abscheidung der Proteine, die Tierkohle soll die Pseudo-Gelatine und Proteosen, die sich beim Säuerungsprozeß bilden, adsorbieren. Man kann die Prüfung auch noch durch folgende Reaktion ergänzen: Zu einigen *ccm* des oben erhaltenen Filtrats setzt man die gleiche Menge filtrierter, gesättigter, wäßriger Pikrinsäurelösung. Bei Anwesenheit großer Mengen Gelatine entsteht ein schwerer Niederschlag von Gelatinepikrat. Bei kleineren Mengen tritt nach 2 Minuten nur eine Trübung auf.

R. Strohecker.

Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung von Feuchtigkeit in Mehl und anderem fein verteilten Material empfehlen E. A. Fisher und J. Thomlinson[1]). Das Verfahren beruht auf der Einwirkung des Wassergehaltes des Mehles auf Calciumcarbid, wobei Acetylen entweicht[2]). Der dabei beobachtete Gewichtsverlust des Calciumcarbids wird auf Feuchtigkeitsgehalt umgerechnet, indem man zunächst mit dem Faktor 1,385 multipliziert und dann eine Konstante K addiert, die bei englischen Mehlen 1,50 beträgt. Für diese Bestimmung wird von den Verfassern ein besonderer, im Original abgebildeter Aluminiumbehälter empfohlen, in den das Mehl und, getrennt davon, das Calciumcarbid gebracht werden. Der Behälter wird dann in einem Schüttelapparat mechanisch geschüttelt, wobei sich Acetylen entwickelt, das aus dem Behälter durch bestimmte Öffnungen entweichen kann. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Forst. H. Brückner.

Kohlenwasserstoffe. Über die Isolierung und Bestimmung von n-Heptan und Methylcyclohexan in Midcontinent-Rohöl berichten M. M. Hicks-Bruun und J. H. Bruun[3]). Die Verfasser gehen im Prinzip denselben Weg wie in ihren früheren Arbeiten[4]). Das Rohöl wird in 1°-Fraktionen zerlegt. Die Fraktionen zwischen 93 und 101° werden durch Nitrieren von Toluol befreit. Dann wird weiter fraktioniert, wodurch sich das meiste n-Heptan und Methylcyclohexan in den Fraktionen 98—100° ansammeln. Weitere Fraktionierung liefert die Kohlenwasser-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 355 T (1932). — [2]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **80**, 22 (1930). — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper. 8, 525 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1396 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 466, 467 (1932); **91**, 465 (1932).

stoffe praktisch rein. Letzte Reinheit wurde mittels fraktionierter Krystallisation erreicht. Das Rohöl enthält 0,9% n-Heptan und 0,3% Methylcyclohexan.

Die Bestimmung von aromatischen, ungesättigten und naphthenischen Kohlenwasserstoffen in Leichtölen und Motorkraftstoffen beschreiben A. B. Manning und F. M. E. Shepherd[1]). Die Arbeit ist inhaltlich im wesentlichen mit der früher von A. B. Manning[2]) allein veröffentlichten identisch. Neu hinzu kommt die Bestimmung der Naphthene. Sie werden aus dem Luft-Dampfstrom durch Tiefkühlung gewonnen. 0,2 *ccm* davon werden mit 0,2 *ccm* frisch destilliertem Anilin in ein Glasrohr eingeschmolzen. Dann wird der Anilinpunkt[3]) bestimmt. Genauer wird die Bestimmung, wenn man die Naphthene bei 300° über Platinschwarz als Katalysator dehydriert und die entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach der Methode von A. B. Manning[4]) bestimmt.

Die allgemeinen Betrachtungen über die Druckhydrierung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen im Laboratorium von F. Laupichler[5]) stellen einen umfassenden Bericht über die einschlägigen Probleme dar. Laupichler beschreibt die gebräuchlichen Apparaturen, behandelt Werkstoff-Fragen, vergleicht Heizung und Temperaturverteilung in der liegenden und stehenden Rührwerksbombe sowie der rotierenden Bombe, erörtert die wichtigen Fragen der Temperaturmessung und macht Vorschläge zu ihrer Verbesserung, untersucht das Problem der Durchmischung von Rohmaterial und Gas, schildert schließlich die Art und Weise der Versuchsführung und stellt die zu ihrer Kontrolle und Auswertung gewöhnlich aufgestellten Diagramme dar. Bezüglich genauer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. W. Forst.

Technische Untersuchungen. Für die rasche Bestimmung von Hyposulfit $Na_2S_2O_4$ hat N. W. Matthews[6]) dessen Titration mit Kaliumferricyanid empfohlen. Als Indikator kann hierbei Ferrosulfat Anwendung finden, das nach Erreichen des Äquivalenzpunktes mit dem Ferricyanid sofort Berliner Blau bildet.

Hyposulfit läßt sich ferner mit Ferriammoniumsulfatlösung titrieren, die durch Zugabe von etwas Ammoniumrhodanid rot gefärbt ist. Wenn das Hyposulfit verbraucht ist, bleibt die rote Färbung der Lösung bestehen.

Für die Bestimmung des wahren Siliciumgehaltes in Carborundum hat E. W. Cheesbrough[7]) folgende Methode vorgeschlagen.

---

[1]) Dep. scient. ind. Res. Fuel Res. Techn. Paper Nr. 28; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1564 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 473 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 313 (1926). — [4]) a. a. O. — [5]) Chem. Fabrik **5**, 305, 327 (1932). — [6]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 4, 6 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1807 (1932). — [7]) Chemist-Analyst **20**, Nr. 4, 7 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 258 (1932).

a) Bestimmung des gesamten Siliciumgehaltes. 0,5 *g* der feingepulverten Probe werden durch Schmelzen mit 5 *g* eines Gemisches von 97,5% Soda und 2,5% Kaliumnitrat im Platintiegel aufgeschlossen. Die Schmelze löst man in 30 *ccm* verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand 1 Stunde auf 110°, behandelt ihn mit 30 *ccm* Salzsäure und filtriert den ungelöst gebliebenen Rückstand ab. Das Filtrat wird nochmals zur Trockne verdampft, der Rückstand getrocknet und wie oben weiter behandelt. Beide Filter verascht man im Platintiegel, wiederholt mit dem Rückstand den Aufschluß und erhält darauf den gesamten Kieselsäuregehalt der Probe. In den vereinigten Filtraten kann man den Gehalt an Eisen, Calcium und Magnesium nach den üblichen Methoden bestimmen.

b) Bestimmung des als Carborund gebundenen Siliciums. 0,5 *g* der Probe raucht man mit Schwefelsäure und Flußsäure ab, glüht den Rückstand, schließt diesen wie unter a) beschrieben auf und erhält so den gebundenen Siliciumgehalt der Substanz.

Zur Untersuchung von gefärbtem Pelzwerk hat A. Goldberger[1]) die Verwendung ultravioletter Strahlen herangezogen. Direkt können die Pelze nicht geprüft werden, da die Haut bereits Fluorescenz zeigt. Die zu untersuchenden Haare sind vielmehr abzuschneiden und mit einem entsprechenden Lösungsmittel zu extrahieren. In festem Zustand geben die Pelzfarben Ursol D, DB, DBB, RH, NZ eine intensive Fluorescenz, Ursol P, P bas., Al, SA, olive 3 G überhaupt keine Fluorescenz. In alkoholischer Lösung zeigen sämtliche Ursolfarbstoffe Fluorescenz, die jedoch je nach der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung verschieden intensiv sein kann. Wäßrige saure Farbstofflösungen zeigen in keinem Fall Fluorescenz.

Für die Bestimmung der Fähigkeit, von substantiven Farbstoffen auf einzelne Fasern aufzuziehen, haben W. P. Cohoe und E. R. Cohoe[2]) ein allgemein anwendbares Verfahren beschrieben. Zu diesem Zweck wird unter Verwendung eines Laboratoriummodells der „skin-frictionmachine" einmal eine Ausfärbung bei bekannter Konzentration des Farbbades und zum andernmal eine Ausfärbung unter sonst konstanten Bedingungen ausgeführt, aber so, daß der Farbstoff allmählich herausgezogen wird. Hierauf werden die erhaltenen Farbwerte spektrophotometrisch ausgewertet.

Für die Bestimmung des Teergehaltes in Ammoniakwasser hat Ch. Jungblut[3]) folgendes Verfahren vorgeschlagen.

Man schüttelt ein abgemessenes Volumen des Wassers 2—3mal mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aus, wäscht das Lösungsmittel nacheinander durch Ausschütteln mit 15%iger Sodalösung und 20%iger Schwefelsäure nach, trocknet es und destilliert es im Vakuum ab. Der Rückstand wird 30 Minuten lang im Vakuum getrocknet und darauf gewogen.

[1]) Cuir techn. **25**, 98 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3375 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 112 (1932). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **14**, 337 (1932).

Dem erhaltenen Wert sind zum Fehlerausgleich 5,2% Verdampfungsverlust zuzuzählen. H. Brückner.

Naphthalinbestimmung in Tetralin. Die zunehmende Verbreitung des Tetralinverfahrens zur Verhütung, bezw. Beseitigung von Naphthalinverstopfungen läßt eine analytische Methode zur einfachen Bestimmung von Naphthalin in Tetralinlösungen als wünschenswert erscheinen.

Unter Anwendung der Pikratmethode gelang es H. Brückner[1]) eine zuverlässige Methode zur Bestimmung von Naphthalin in Tetralin zu erhalten, bei der die Anwesenheit anderer gelöster Kohlenwasserstoffe, wie der Benzolkohlenwasserstoffe, nicht störend wirkt. Das Verfahren beruht darauf, daß Tetralin im Gegensatz zu Naphthalin mit Pikrinsäure keine Anlagerungsverbindung bildet. Als zweckmäßig wird folgende Arbeitsweise empfohlen:

0,5 *g* der Naphthalin-Tetralinlösung werden in ein U-Rohr auf Watte aufgeträufelt; dieses wird mit einem mit gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung gefüllten Zehnkugelrohr unter Vermeidung von Gummiverbindungen durch einen gut sitzenden, nicht gefetteten Schliff verbunden. Nunmehr leitet man bei gewöhnlicher, 25—28° C nicht übersteigender Temperatur Luft mit einer Geschwindigkeit von 30—40 *l*/Stde. durch die Apparatur und bewirkt somit eine Verdampfung des Naphthalin-Tetralingemisches. Die Naphthalindämpfe werden als Pikrinsäure-Anlagerungsverbindung zurückgehalten, während die Tetralindämpfe mit der Luft abgesaugt werden. Wichtig ist die Einhaltung gleicher Temperatur im U-Rohr und Zehnkugelrohr, um die Ausscheidung von Tetralin, in dem die Naphthalin-Pikrinsäure-Anlagerungsverbindung löslich ist, zu vermeiden. Der erhaltene Niederschlag wird mit warmem Wasser versetzt; die aus der Anlagerungsverbindung wieder freigewordene Pikrinsäure wird dann mit 0,1 n-Kalilauge und Phenolphthalein titriert[2]).

Ebenso darf die Temperatur etwa 30° C nicht überschreiten, da andernfalls die Molekülverbindung zu dissoziieren beginnt und zu niedrige Werte erhalten werden.

Über die Genauigkeit der Methode geben nachstehende Analysen unter Verwendung von Tetralinlösungen mit bekanntem Naphthalingehalt Aufschluß:

Einwage *g*	Naphthalingehalt *g*	Verbrauch 0,1 n-Kalilauge *ccm*	Naphthalin gefunden *g*	Naphthalin gefunden %
0,2000	0,0261	2,01	0,0258	99
0,2000	0,0135	1,14	0,0140	103,7
0,2000	0,0200	1,54	0,0197	98,5

[1]) Gas- u. Wasserfach **75**, 573 (1932). — [2]) H. Bunte und A. Schneider, Zum Gaskursus S. 194 (1929).

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Naphthalin in Tetralin wurden folgende Werte erhalten, die gut mit früheren Ergebnissen von G. Weißenberger[1]) übereinstimmen:

Temperatur °C	Löslichkeit %	Temperatur °C	Löslichkeit %
— 30	4,4	0	12,3
— 25	5,3	5	14,1
— 20	6,5	10	16,4
— 15	7,7	15	19,8
— 10	9,1	20	23,3
— 5	10,7	30	31,1

Daran schließen sich Bestimmungen des Naphthalingehaltes von technischen Naphthalin-Tetralingemischen an.

Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut[2]) sind s. Zt. vom Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen mit Gültigkeit ab 1. Januar 1928 vereinheitlicht worden.

Die Vorschriften gliedern sich in die Anforderungen an die Probenahme, die einzusendende Saatmenge und Verpackung des zu untersuchenden Materials, die Behandlung der eingegangenen Probe, Bestimmung der Reinheit, der Keimfähigkeit, Triebkraft, des Tausendkorn- und des Volumengewichtes, des Korngrößenverhältnisses, der Mehligkeit und des Spelzengehaltes, Untersuchung auf Sortenreinheit, Herkunft, Gesundheitszustand und Wassergehalt. Daran schließt sich eine Besprechung der Durchführung der Berichterstattung und Bewertung der Untersuchungsergebnisse an.

Auf Einzelheiten kann wegen des Umfangs der Vorschriften (64 Seiten) im Rahmen eines Berichtes nicht eingegangen werden.

H. Brückner.

Untersuchung von Wasser, Kesselwasser und Abwasser. Ein Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Phosphaten in Kesselwässern hat A. Sulfrian[3]) ausgearbeitet. Benötigt werden folgende Reagenzien: 1. Molybdänlösung: 7,5 *g* Ammoniummolybdat werden in 50 *ccm* destilliertem Wasser gelöst. Unter Umrühren gießt man die Lösung in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2). Dann löst man noch 15 *g* Weinsäure in der Mischung auf und filtriert. 2. Benzidinlösung: 0,05 *g* Benzidin oder Benzidinchlorhydrat werden in 10 *ccm* reine konzentrierte Essigsäure gebracht und durch Zusatz von 90 *ccm* destilliertem Wasser aufgelöst. 3. Pufferlösung: eine gesättigte Lösung von Natriumacetat. 4. Testlösungen: Man stellt zwei Vergleichslösungen her, von denen die eine 5,0 *mg* P_2O_5 im Liter, die andere 10,0 *mg* P_2O_5 im Liter entspricht. 5. Ammoniaklösung: An Stelle der Acetatpufferlösung kann man auch

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 776 (1927). — [2]) Landw. Vers.-St. **107**, 1 (1928). — [3]) Ann. Chim. anal. appl. **14**, 385 (1932).

eine konzentrierte Ammoniaklösung verwenden. — Die Prüfung auf Phosphat wird wie folgt vorgenommen: Mit Hilfe einer Capillare bringt man von der Molybdänlösung einen Tropfen auf ein kleines Papierfilter. Auf dieselbe Stelle bringt man einen Tropfen des zu untersuchenden Wassers, nachdem man ihn in einer kleinen Alkoholflamme angewärmt hat. Da das Wasser mitunter alkalisch ist, säuert man mit Essigsäure an; meist ist das Ansäuern nicht notwendig, da die Säure der Molybdänlösung zum Ansäuern genügt. Man erwärmt nun den feuchten Fleck auf dem Filtrierpapier über kleiner Flamme oder sonst irgendwie. Nach dem Abkühlen gibt man auf den eingetrockneten Fleck einen Tropfen der Benzidinlösung und, nachdem diese aufgesaugt ist, einen Tropfen der Pufferlösung. Eine Blaufärbung zeigt Phosphate an. Kieselsäure soll die Reaktion nicht beeinflussen. Noch 1 *mg* P_2O_5 im Liter ist nachweisbar. Selbst 2,000 *g/l* SiO_2 stören die Reaktion nicht. Zur quantitativen Bestimmung stellt man fünf gleichartige Reagensgläser, die mit zwei Marken versehen sind, in ein Reagensgestell. Die untere Marke teilt den Raum zwischen Boden und oberer Marke in gleiche Teile. Zur eigentlichen Bestimmung füllt man das erste Rohr bis zur oberen Marke mit dem zu prüfenden, gut filtrierten Wasser. Das zweite Rohr füllt man mit Hilfe des ersten bis zur unteren Marke und ergänzt bis zur oberen Marke mit destilliertem Wasser. Nach tüchtigem Mischen füllt man das dritte Rohr wiederum mit Hilfe des zweiten bis zur unteren Marke und ergänzt wieder mit destilliertem Wasser bis zur oberen Marke. In derselben Weise füllt man die beiden letzten Rohre. Man erhält auf diesem Weg 2-, 4-, 8- und 16fache Verdünnungen. Mit diesen Verdünnungen und mit den Testlösungen stellt man nun in der beschriebenen Weise colorimetrische Vergleiche an. — Der Phosphatüberschuß in einem Kesselwasser soll nie unter 20 *mg/l* P_2O_5 sinken. Eine obere Grenze für den Phosphatzusatz wird höchstens durch den Preis des Produktes gezogen.

Mit der Bestimmung von Schwefelwasserstoff in industriellen Wässern hat sich M. Kapp[1]) befaßt. Da der Schwefelwasserstoff in diesen Wässern sehr oxydabel ist, empfiehlt der Verfasser sofort bei der Probenahme etwa 500 *ccm* Wasser mit etwa 20 *ccm* 20%iger Cadmiumsulfatlösung zu versetzen, wodurch der Schwefelwasserstoff als gelbes Cadmiumsulfid niedergeschlagen wird, das dem Einfluß des Luftsauerstoffs widersteht. Im Laboratorium bringt man die Flüssigkeit in einen Kolben und verschließt diesen mit einem Stopfen, der einerseits einen Tropftrichter trägt, andererseits durch ein Rohr mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Man bringt die Flüssigkeit zum Sieden und läßt dann aus dem Tropftrichter langsam 100 *ccm* einer kalten Mischung von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und destilliertem Wasser zufließen. Das ausgezogene Ende des Kühlers taucht in vorgelegte Jodlösung. Nach Verschwinden der gelben Farbe des Cadmiumsulfids destilliert man noch 10 Minuten weiter und titriert dann das Jod mit Thiosulfat zurück. Bei sehr geringen Schwefelwasserstoffgehalten filtriert man den gelben Niederschlag ab, bringt das Filter mit 500 *ccm* destilliertem

[1]) Compt. rend. **195**, 608 (1932).

Wasser in den Kolben und destilliert dann den Schwefelwasserstoff über. Die Fixierung des Schwefelwasserstoffs als Cadmiumsulfid ist in Deutschland schon seit längerer Zeit üblich.

Einige Hinweise zur Bestimmung des Fluors in Wasser mit Hilfe der Ferrirhodanidmethode bringt Margaret D. Foster[1]). Dieses Verfahren stellt eine colorimetrische Methode dar, die darauf beruht, daß Fluoride mit Ferrichlorid komplexe Verbindungen bilden, die mit Ammoniumrhodanid nicht die charakteristische Rotfärbung geben. Liegt also ein Eisenüberschuß vor, so ist die Rotfärbung bei Anwesenheit von Fluoriden schwächer als in einer fluoridfreien Eisenlösung. Bestimmt man den Eisengehalt in der fluoridfreien und in der fluoridhaltigen Eisenlösung colorimetrisch, so kann aus der Differenz der Eisengehalte an Hand einer Kurve der Fluoridgehalt ermittelt werden. Das zur Prüfung verwendete Wasser soll neutral sein und 50 *ccm* nicht überschreiten. Verwendet man 5 *ccm* Eisenchloridlösung (0,1 *g* Eisen + 30 *ccm* n-Salzsäure, aufgefüllt zum Liter), 10 *ccm* Ammoniumrhodanidlösung (24 *g* im Liter) bei einem Gesamtvolumen von 75 *ccm*, so sind in 100 *ccm* Wasser noch 0,025 *mg* Fluor nachweisbar. Enthält die Probe mehr als 0,4 *mg* Fluoride, so muß weniger Ausgangsmaterial oder mehr Eisen verwendet werden. Sulfate beeinflussen die Reaktion etwas. 200 *mg* Sulfat im Liter rufen die gleiche Farbverminderung hervor wie 0,5 *mg* Fluor. Chloride beeinflussen die Reaktion nur wenig, erst bei über 500 *mg* im Liter treten Störungen auf.

Mit dem Studium von Natur und Menge der in Abwasser vorhandenen Kolloide, insonderheit mit der physikalischen und chemischen Analyse von Abwasser hat sich E. V. Mills[2]) befaßt. Um nähere Aufschlüsse über die Abwasserflüssigkeiten, die ja kolloide Systeme darstellen, zu bekommen, hat der Verfasser mit Hilfe der Ultrafiltration das Dispersionsmittel und mit Hilfe der Zentrifuge die kolloidale oder suspendierte Phase abgetrennt. Die Untersuchungen zeigen, daß die Trennung zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase recht scharf ist. In der dispersen Phase wurden nur geringe Mengen nichtsedimentierbarer, stickstoffhaltiger, organischer Substanz angetroffen. Die suspendierte Substanz in der dispersen Phase besteht aus zwei Typen, und zwar aus einer heterogenen, grob verteilten Masse, welche durchschnittlich 50% des Gehaltes an organischem Kohlenstoff im Abwasser ausmacht und die unvollständig sedimentiert, und weiterhin aus einer feiner verteilten Masse, die frei von Stickstoff ist und sich leicht ausschleudern läßt. R. Strohecker.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Mutterkorn. Eine neue Methode zur Wertbestimmung des Mutterkorns wird von W. Küßner und P. Wolff[3]) mitgeteilt. Das

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4464 (1932). [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 349 T (1932). — [3]) Pharm. Ztg. **77**, 342 (1932).

Verfahren kann zwar, wie die Verfasser selbst angeben, keinen Anspruch auf absolute analytische Genauigkeit erheben, es ist jedoch geeignet, innerhalb gewisser Grenzen die Qualität von Mutterkorn einwandfrei festzustellen. 25 *g* der grob gepulverten Droge werden in einer Arzneiflasche von 150 *ccm* mit 120 *g* Chloroform 1 Stunde lang unter Umschütteln extrahiert. Der Chloroformauszug wird filtriert; 60 *g* des Filtrates werden in einer Porzellanschale von etwa 10 *cm* Durchmesser auf dem Wasserbad unter Umrühren von Chloroform befreit. Den Rückstand nimmt man nach Erkalten in 15 *ccm* Äther auf und filtriert durch ein glattes Filter von 7 *cm* Durchmesser in einen in $^1/_{10}$ *ccm* geteilten Glascylinder von 25 *ccm*, wie er nach D.A.B. 6 zur Bestimmung der Alkoholzahl dient. Schale und Filter werden mit soviel Äther nachgewaschen, daß 24 *ccm* Filtrat erhalten werden. Dann fügt man 1 *ccm* einer 5%igen Lösung von Pikrinsäure in Benzol hinzu, mischt durch vorsichtiges Umwenden die Flüssigkeit durch und stellt sie beiseite. Die Menge des sich bildenden Niederschlags ist proportional dem Alkaloidgehalt des Mutterkorns. Der Alkaloidniederschlag wird nach 24 Stunden in *ccm* gemessen. Durch zeitweiliges Drehen des Cylinders in vertikaler Lage wird Pfropfenbildung der Krystalle oder deren Abscheidung an den Wänden verhindert. Fällungen von 1,5—2 *ccm* entsprechen einem dem D.A.B. 6 noch genügenden Mutterkorn.

Über die chemische Zusammensetzung des Mutterkorns und die Bestimmung der wirksamen Bestandteile berichtet R. Freudweiler[1]): Zum Zweck der Auffindung eines neuen, für die colorimetrische Gehaltsbestimmung der Mutterkornalkaloide geeigneten Reagenses ließ der Verfasser verschiedene Aldehyde, in Schwefelsäure gelöst, auf 0,05%ige Ergotamintartratlösungen einwirken. Vanillin-Schwefelsäure ist besonders geeignet. 0,02 *g* Vanillin je *ccm* Schwefelsäure geben mit 0,05%igen Lösungen der Gesamtalkaloide intensive Purpurfärbung, die nach 24 Stunden in Mauve umschlägt. Es ist zu beachten, daß Phenole in Substanz mit dem Reagens Rotfärbungen geben, von denen keine mit denen der Alkaloide zu vergleichen ist. Tyramin und Tyrosin sind in Äther praktisch unlöslich und deshalb leicht von den Alkaloiden zu trennen. Über Anwendung, Methodik und Gehaltsbestimmung von Zubereitungen und Handelsprodukten wird ausführlich berichtet, auch werden störende Einflüsse durch Begleitstoffe der Droge und ihre Ausschaltung beschrieben. Die genaue Methode ist für schnelle Gehaltsbestimmungen allerdings wegen der zahlreichen Extraktionswaschungen und der Bildung von Emulsionen umständlich. Für die Untersuchung von Zubereitungen ist dagegen die Methode der Einfachheit der Ausführung wegen sehr empfehlenswert. Hystamin und Tyramin lassen sich mittels diazobenzolsulfosauren Natriums bestimmen; die beiden Amine können durch Amylalkohol quantitativ extrahiert werden.

Über die Alkaloidbestimmung im Mutterkorn veröffentlicht Heinz Oettel[2]) ausführliche Mitteilungen. Die im Deutschen Arznei-

[1]) Pharm. Acta Helvetiae **7**, 116, 139 u. 191 (1932). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **149**, 218 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 3335 (1930).

buch vorgeschriebenen Cornutinreaktionen und die Fällung mit Mayers Reagens[1]) sind unzuverlässig, weil die Reaktion über die Gegenwart von unzersetztem Alkaloid nichts angibt und Fällungen zu Stande kommen, wenn die Fluidextrakte auch kein Alkaloid mehr enthalten. Zur qualitativen Prüfung bewährt sich die Sodaprobe: 5 *ccm* Extrakt werden mit 10%iger Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumcarbonat enthaltendem Wasser 3mal gewaschen und mit einer 1%igen Lösung von Weinsäure in Äther ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Äthers entsteht mit 10%iger Natriumcarbonatlösung eine weißflockige Fällung. Der mit Eisessig aufgenommene Niederschlag muß positive Cornutinreaktionen geben. E. Schubert.

Cocain und ähnliche Stoffe. Über die quantitative Bestimmung einiger Lokalanaesthetika insbesondere des Novocains und Anaesthesins berichten J. Fijalkow und M. Jampolska[2]). Die Bestimmung beruht auf einer bromometrischen Methode, wobei das zur Bromierung des Novocains nicht verbrauchte Brom mit überschüssigem Natriumarsenit gebunden und der Überschuß des letzteren mit Kaliumbromat titriert wird. Zu einer Lösung von 0,03—0,05 *g* Novocainhydrochlorid in 10 *ccm* Wasser, die sich in einem Jodkölbchen befindet, gibt man 20 *ccm* 2,5—3 n-Salzsäure, 15—25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung und 1 *g* Kaliumbromid, verschließt sofort, schüttelt um und läßt 5—10 Minuten stehen. Dann gibt man rasch 15—30 *ccm* 0,1 n-Natriumarsenitlösung zu, verschließt und wartet unter zeitweiligem Umschütteln die Entfärbung des Niederschlags ab. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen Methylrot oder Methylorange titriert man mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung auf Farblos. Gegen Ende der Titration muß die Bromatlösung sehr vorsichtig und tropfenweise zugegeben werden, da sonst vorzeitige Entfärbung eintritt. Der Wirkungswert der Kaliumbromatlösung gegen Natriumarsenit wird in einem entsprechenden Blindversuch ermittelt. Unter der Annahme, daß in das Novocainmolekül zwei Bromatome eintreten, ergibt die Bestimmung befriedigende Werte. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,006815 *g* Novocainhydrochlorid.

Die quantitative Bestimmung des Anaesthesins erfolgt nach demselben Prinzip. Ungefähr 0,5 *g* Anaesthesin werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben in einigen Tropfen 0,2—0,3 n-Salzsäure gelöst. Dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt; 10 *ccm* der Lösung werden im Jodkolben mit 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung und 25 *ccm* 2,5—3 n-Salzsäure und 1 *g* Kaliumbromid versetzt. Man läßt 15 Minuten stehen und verfährt wie oben. 1 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,004127 *g* Anaesthesin.

Zu der Einschränkung, daß die bromometrische Bestimmung der beiden Anaesthetika bei Gemischen nur brauchbar ist, wenn keine bromierbaren oder oxydierbaren Begleitstoffe vorhanden sind, bemerkt

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **2**, 225 (1863). — [2]) Arch. der Pharm. **270**, 203 (1932).

W. Hoffmann[1]), daß auch solche Stoffe, die einen zersetzenden Einfluß auf die Anaesthetika ausüben, störend wirken, z. B. kleinste Mengen von Zinksulfat. Besondere Bedeutung dürfte die Methode bei der Bestimmung des Novocains in Novocain-Suprarenin-Kochsalzlösungen haben.

Über eine kritische Untersuchung der Methoden zur Alkaloidbestimmung in Cocablättern berichten A. Goris und A. Chalmeta[2]). Die Verfasser prüften die Methoden der spanischen, belgischen, schweizerischen und der mexikanischen Pharmakopöe nach. Da diese Methoden Äthyläther als Lösungsmittel verwenden, gelangen nur Cocain, Cinnamoylcocain und die Truxilline zur Bestimmung, da Ekgonin und Benzoylekgonin sich in Äther nicht lösen. Als die genaueste Methode hat sich das Verfahren der spanischen Pharmakopöe erwiesen.

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Cocains in Gemengen mit Novocain teilt F. Weiß[3]) verschiedene neue Verfahren mit. Es konnte festgestellt werden, daß aus einer Lösung einer geringen Menge Cocainbase in einem Alkohol-Äthergemisch (1:2) nach Zusatz einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in dem genannten Alkohol-Äthergemisch das Pikrat nicht ausfiel, während die Base des Novocains unter den gleichen Verhältnissen eine Pikratfällung lieferte. Die Reaktion kann durch Schütteln oder noch besser durch Impfen mit einem kleinen Novocainpikratkrystall beschleunigt werden. Ferner wurde das Verhalten des Cocains und Novocains gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln geprüft, wobei sich ergab, daß mit Benzol aus einem Gemenge von 5% Cocain- und 95% Novocainhydrochlorid das Cocain herausgelöst werden kann. Das in einer Reibschale fein zerriebene Gemenge der beiden Hydrochloride wird zu diesem Zweck mit etwa 200 *ccm* Benzol in einem Kolben übergossen. Die Mischung wird mehrere Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbad erwärmt, so daß das Benzol nicht ins Sieden kommt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenigen *ccm* Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit 10 *ccm* einer wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt. Bei Gegenwart von Cocain scheidet sich nach einiger Zeit das Pikrat aus. Zwecks Bestimmung des Cocaingehaltes im Novocain wird die Methoxylbestimmung nach S. Zeisel[4]) ausgeführt. Es wird für die Untersuchung von Cocain-Novocaingemengen folgender Analysengang empfohlen: 1. Azoreaktion (Novocain). 2. Laugenprobe (Cocain). 3. Herstellung des Novocainpikrates aus alkoholisch-ätherischer Lösung. 4. Isolierung des Cocainhydrochlorids mit Hilfe von Benzol und Herstellung des Pikrates. 5. Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Einen Beitrag zu den Reaktionen des Tropacocains veröffentlicht L. Ekkert[5]). Mit Resorcin oder β-Naphthol und konz. Schwefelsäure können lebhafte Färbungen erzielt werden. Versetzt man die Mischung von je 0,01 *g* salzsaurem Tropacocain und Resorcin

[1]) Apoth. Ztg. **47**, 686 (1932). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. **39**, 69 (1932). — [3]) Apoth. Ztg. **45**, 724 (1930). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **29**, 359 (1890). — [5]) Pharm. Zentralhalle **73**, 340 (1932).

mit 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig, so färbt sich die Flüssigkeit über Gelb und Rosenrot schön violett; erhitzt man weiter bis zur Entwicklung von Schwefeltrioxyddampf, so wird die Flüssigkeit intensiv rotviolett oder purpurviolett und ist im Quarzlampenlicht leuchtend violettrosa. Verwendet man anstatt Resorcin β-Naphthol und konz. Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig, so entfärbt sich die anfänglich gelbe Lösung und wird allmählich über Grau, Graubraun, Graublau dunkelblau. Bei weiterem Erhitzen tritt Grünfärbung auf. Im Quarzlicht ist die Flüssigkeit milchartig blau. Mit der Resorcin-Schwefelsäure-Reaktion lassen sich im Cocain noch 10% Tropacocain sicher erkennen.

Über eine Reaktion des Holocains, mittels der Holocain von Novocain, Alypin, Stovain, Cocain und Tropacocain unterschieden werden kann, berichtet L. Ekkert[1]). Als Reagens dienen Resorcin und konz. Schwefelsäure. Übergießt man eine Mischung von 0,01 *g* Holocainhydrochlorid und ebensoviel Resorcin mit 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und erwärmt vorsichtig, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit über Rosa, Hellbraun, Rot tiefkirschrot, später brombeerrot. Bei salzsaurem Novocain, Alypin und Stovain wird die Reaktionsflüssigkeit grün bis schwarzgrün, bezw. schwarzbraun. Bei Cocain tritt rosa bis weinrote, bei Tropacocain zwiebel- bis violettrote, später permanganatviolette Färbung ein.

Einen Beitrag zum Nachweis von Cocain in Gegenwart von Novocain mit Hilfe von Kobaltrhodanid gibt James L. Young[2]) bekannt. Mit Kobaltrhodanid bilden Cocain und Novocain blaue Niederschläge; der Niederschlag mit Novocain löst sich in Zinnchlorürlösung. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man eine kleine Alkaloidsalzmenge mit etwas 2%iger Kobaltrhodanidlösung. Liegt Cocain vor, so entstehen blaue Flocken, liegt Novocain allein vor oder ein Gemisch von Cocain und Novocain, so färbt sich die ganze Lösung blau. Verschwindet der Niederschlag auf Zusatz von Zinnchlorür-Salzsäure und färbt sich die Lösung rosa, so war Novocain zugegen; ist Cocain anwesend, so tritt keine Veränderung der Lösung ein. Liegen beide Alkaloide vor, so löst sich nur der Novocainniederschlag. Kodein und Diacetylmorphin stören die Reaktion und müssen vorher entfernt werden.

Über die Erkennung des Cocains in den Gemischen mit Abkömmlingen berichtet V. Passarelli[3]). Cocain besitzt keine ausgesprochen charakteristischen und empfindlichen Reaktionen, die es mit Sicherheit von seinen Abkömmlingen wie Novocain, Alipin Stovain usw. unterscheiden lassen. Das Cocain dreht jedoch im Gegensatz zu seinen Abkömmlingen, die das polarisierte Licht nicht beeinflussen,

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **70**, 120 (1929). — [2]) Americ. Journ. Pharm. **103**, 709 (1931). — [3]) Boll. Chim. Farm. **70**, 891 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 848 (1932).

links; diese Eigenschaft kann benutzt werden, um Cocain in Mischungen zu erkennen. E. Schubert.

Untersuchungen über Injektionsarzneien veröffentlichen S. A. Schou und E. Helm[1]). Um die Zersetzung von Cocainlösungen beim Sterilisieren und Lagern zu bestimmen, wird empfohlen, die Lösung nach Zugabe von Natriumcarbonat mit Isopropylalkohol-Chloroform (1:3) auszuschütteln. Falls das Cocain ganz oder teilweise hydrolysiert ist, kann das gesamte Cocain durch vollständige Hydrolyse mit Natronlauge und Ausschütteln der freigemachten Benzoesäure mit Chloroform bestimmt werden. Die Differenz beider Bestimmungen gibt den Grad der Zersetzung des Cocains an. Es konnte folgendes festgestellt werden: Lösungen von Cocain dürfen nicht gepuffert werden, da hierdurch die Hydrolyse des Cocains sehr stark beschleunigt wird, falls nicht auf einen p_H-Wert von 3—4 eingestellt wird. Reine wäßrige Lösungen ertragen in alkalifreien Gläsern 30 Minuten langes Sterilisieren bei 100° C. Unter Zusatz von 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zu 100 *ccm* Lösung kann 20 Minuten im Autoklaven bei 120° sterilisiert werden. E. Schubert.

[1]) Dansk. Tidskr. Formaci **5**, 1 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1327 (1931).

Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium*).

Von

J. N. Frers.

Aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

[Eingegangen am 20. Juli 1933.]

III. Die Fällungsbedingungen und die Auswägung von Aluminiumoxydhydrat[1]).

Als Urlösung wurde eine Lösung von Aluminiumchlorid verwendet. Reinstes Aluminiumchlorid wurde aus Aluminium chlorat. anhydric. sublimat. pro synthesi (E. Merck) in Anlehnung an die Vorschrift von L. M. Dennis[2]) durch Umkrystallisieren aus kalter rauchender Salzsäure hergestellt. Die Reinigung wurde so lange fortgesetzt, bis mit Ammoniumrhodanid kein Eisen mehr angezeigt wurde. Jede Einzelbestimmung wurde mit 30 *ccm* Urlösung[3]) ausgeführt, die 0,2110 *g* Al_2O_3 entsprachen. Die für die Fällungen verwendeten Ammoniaklösungen wurden durch Einleiten von Ammoniak aus einer Bombe in destilliertes Wasser jeweils frisch hergestellt. Die übrigen verwendeten Substanzen waren reinste Handelspräparate.

1. Die Löslichkeit des Aluminiumoxydhydrats.

a) Löslichkeit in Wasser.

Über die Löslichkeit in Wasser, die beim Auswaschen des Aluminiumoxydhydratniederschlags von Bedeutung ist, finden sich in der Literatur sehr verschiedene Angaben.

L. Blum[4]) wusch das Oxydhydrat mit reinem Wasser aus und fand das Filtrat aluminiumfrei.

---

*) Fortsetzung und Schluß von S. 36.

[1]) Unter experimenteller Mitarbeit von Herrn cand. rer. nat. Julius Kollwitz.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **9**, 339 (1895).

[3]) Die Gehaltsbestimmungen der Urlösung wurden nach dem weiter unten (S. 131) angegebenen Verfahren ausgeführt. Die Filtrate hinterließen nach dem Eindampfen und Glühen keinen wägbaren Rückstand.

[4]) Diese Ztschrft. **27**, 19 (1888).

W. Blum[1]) fand 0,5—2 *mg* Al_2O_3 im Waschwasser nach Auswaschen eines 0,1 *g* Al_2O_3 entsprechenden Niederschlags mit 75 *ccm* heißem Wasser.

H. Remy und A. Kuhlmann[2]) haben die Wasserlöslichkeit des geglühten Oxyds durch Leitfähigkeitstitration zu $0{,}92 \cdot 10^{-5}$ Mol/*l* bestimmt und die Löslichkeit aus der Leitfähigkeit berechnet zu $1{,}02 \cdot 10^{-5}$ Mol/*l*.

G. Jander und O. Ruperti[3]) gingen bei ihren Löslichkeitsbestimmungen vom Aluminiumamalgam aus, das sie in kochendem Wasser zersetzten. Sie fanden folgende Löslichkeiten:

Art der Filtration	*mg* Al_2O_3 gelöst in 1 *l* Wasser
Sofort nach dem Kochen heiß filtriert	1,2
Bei 12^0—15^0 filtriert, eine Nacht bis 3 Tage gestanden . .	0,6

Die Befunde von Remy und Jander stimmen der Größenordnung nach überein.

Die Löslichkeit eines amphoteren Oxyds ist natürlich von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig. Bei einem ganz bestimmten p_H-Wert[4]) haben wir die minimale Löslichkeit, die durchaus nicht mit der Löslichkeit in reinem Wasser übereinzustimmen braucht, sondern meist kleiner ist.

A. Massink[5]) fand, daß Aluminiumhydroxyd beim isoelektrischen Punkt, der bei $p_H = 7$ liegt, am wenigsten löslich ist.

G. P. Edwards und A. M. Buswell[6]) geben an, daß die geringste Löslichkeit von $Al(OH)_3$ nach Laboratoriumsversuchen zwischen $p_H = 5{,}5$ und $p_H = 7{,}8$, nach Versuchen der Praxis zwischen $p_H = 6{,}0$ und $p_H = 7{,}8$ liegt. Der Mittelwert dieser Angaben stimmt mit den Angaben von Massink überein.

b) Löslichkeit in wäßrigem Ammoniak.

Fr. Tucan[7]) gibt an, daß nach seinen Untersuchungen Aluminiumhydroxyd mit Ammoniak nicht vollkommen quantitativ ausfällbar ist.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).
[2]) Diese Ztschrft. **65**, 161 (1924/25).
[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 253 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 133 (1927).
[4]) Vergl. hierzu die Betrachtungen von Ada Prins, Chem. Weekbl. **18**, 657 (1921).
[5]) Chem. Weekbl. **19**, 66 (1922).
[6]) Illinois State Water Surv. Bull. **22**, 47 (1925).
[7]) N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **34**, 401 (1912).

G. Jander und O. Ruperti[1]) kochten amalgamiertes Aluminium 45—100 Minuten in wäßrigem Ammoniak. Ihre Ergebnisse sind folgende:

1000 *ccm* Ammoniak von 3,73% lösten 865 *mg* Al_2O_3
1000 „ „ „ 3,48% „ 1046 „ „
1000 „ „ „ 4,64% „ 1174 „ „

Die Löslichkeit des Aluminiumoxydhydrats in wäßrigem Ammoniak von 4,64% ist also ungefähr 1000mal so groß wie in heißem Wasser. Zur Deutung dieser außerordentlich hohen Löslichkeit nehmen die Autoren Aluminatbildung an.

c) Löslichkeit in Ammoniumsalzlösungen.

R. Fresenius[2]) gibt an, daß Aluminiumoxydhydrat in wäßrigem Ammoniak schwer löslich ist und daß seine Löslichkeit durch anwesende Ammoniumsalze sehr gemindert wird.

C. F. Croß[3]) hat gefunden, daß Ammoniak eine gewisse Menge Aluminiumoxydhydrat zu lösen vermag. Die gelösten Mengen stehen jedoch in keinem bestimmten Verhältnis zur Stärke des Ammoniaks und nehmen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen bedeutend ab.

W. Blum[4]) wäscht seine Niederschläge mit 2%iger Ammoniumchloridlösung aus. Er setzt kein Ammoniak zum Waschwasser, da er meint, die Glasgefäße würden leichter angegriffen. Der Fehler durch Lösung des Niederschlags kann nach Blum in jedem Fall vernachlässigt werden.

L. Murawleff und O. Krassnowski[5]) empfehlen die Methode von W. Blum, allerdings mit der Einschränkung, daß auch das Waschwasser alkalisch gemacht werden muß, da man sonst erheblich zu wenig findet.

G. Jander und O. Ruperti[6]) untersuchten auch die Löslichkeit des Aluminiumoxydhydrats in Ammoniumsalzlösungen. Sie versetzten Salzsäure enthaltende Aluminiumchloridlösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmus und fanden erstaunliche Beträge Al_2O_3 in Lösung. Zum Beispiel fanden sie in einer Lösung, die 1,58%ig an NH_4Cl war, 8 *mg* Al_2O_3/l. In einer Lösung, die 3,15%ig an NH_4Cl war, fanden sie 10,5 *mg* Al_2O_3/l. Danach wäre die Löslichkeit des Aluminiumoxydhydrats in Ammoniumsalzlösungen bedeutend größer als in reinem Wasser.

[1]) a. a. O.
[2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 6. Aufl., I, S. 160 (1875).
[3]) Chem. News **39**, 161 (1879); vergl. diese Ztschrft. **18**, 584 (1879).
[4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).
[5]) Diese Ztschrft. **69**, 389 (1926).
[6]) a. a. O.

R. Fricke und K. Meyring[1]) bestätigen die Ergebnisse von Jander und Ruperti[2]) teilweise. Bei Verwendung von größeren Ammoniumsalzzusätzen (0,5% + einer Spur Ammoniak/Lösung gegen Lackmus neutral) waren die erhaltenen Analysenergebnisse einige *mg* zu niedrig. Hingegen wirkten 0,05 bis höchstens 0,1% Ammoniumnitrat im Waschwasser günstig. Auffallenderweise finden die Autoren jedoch, daß die alte, von Treadwell empfohlene Methode, die mit einem großen Überschuß von Ammoniumsalzen und ohne Indikator arbeitet, sehr zuverlässig ist.

Die Lösung dieser Widersprüche scheint mir in dem angewendeten Indikator, dem Lackmus, zu liegen. Das Umschlagsgebiet von Azolitmin, dem Hauptbestandteil des Lackmus, liegt zwischen $p_H = 5$ und $p_H = 8$[3]). Aluminiumoxydhydrat fällt etwa zwischen $p_H = 3$ und $p_H = 7$ aus. Es ist also gut möglich, daß bei den Untersuchungen, bei denen Lackmus als Indikator verwendet wurde, der p_H-Wert kleiner als 7 war und daß das der Grund dafür war, daß nicht alles Aluminium ausfiel. Weiterhin zeigt gerade Azolitmin einen hohen Salzfehler. Die Korrektur beträgt in 0,5 n-NaCl-Lösung $p_H = -0{,}55$. Salzhaltige Lösungen sind also saurer als der Indikator anzeigt. Auch das wäre ein Moment, das in der Richtung der unvollständigen Ausfällung des Aluminiums wirken müßte. Schließlich wurden die Lösungen häufig längere Zeit gekocht. Dabei verdampft natürlich Ammoniak, das aber nach Angabe von G. Jander und O. Ruperti von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Vereinzelte höhere Werte für die Löslichkeit führen die Autoren jedoch selbst darauf zurück, daß die Lösungen infolge Verdampfens von Ammoniak allmählich sauer wurden.

Bei unseren Untersuchungen wurde Phenolrot als Indikator verwendet. Dieser Indikator hat nicht die unangenehmen Eigenschaften von Lackmus; vor allem liegt sein Titrierexponent unter bestimmten Bedingungen bei $p_T = 7{,}5$[4]). Die Lösung ist also alkalischer als bei Lackmus, jedoch noch nicht so alkalisch, daß eine Wiederauflösung des Oxydhydrats bewirkt wird. Hiervon wird weiter unten noch näher die Rede sein.

Um eine etwaige lösende Wirkung des von uns verwendeten Waschwassers festzustellen, wurden Versuche ausgeführt, bei denen 2, 5 und 10mal mit je 40—50 *ccm* heißer, gegen Phenolrot eben alkalischer

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **188**, 127 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 297 (1931).

[2]) a. a. O.

[3]) Vergl. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926).

[4]) Die in dieser Arbeit von mir benutzten Indikatoren wurden alle nach der Vorschrift von J. M. Kolthoff (a. a. O.) hergestellt.

2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschen wurde. Das Ergebnis war (Mittel aus je zwei Bestimmungen):

2mal ausgewaschen	0,2111 *g*	Al_2O_3
5 „ „	0,2109 „	„
10 „ „	0,2110 „	„
theoretischer Wert	0,2110 „	„

Das von uns verwendete Waschwasser hat also keine lösende Wirkung.

2. Die Wiederauflösung des Aluminiumoxydhydrats im Überschuß des Fällungsmittels.

Ein genaueres Studium dieses Vorgangs verdanken wir W. Blum[1]). Er hat den Vorgang elektrometrisch verfolgt und gefunden, daß die Wiederauflösung beginnt, wenn die Wasserstoff-Ionen-Konzentration unter 10^{-9} sinkt. Verwendet man Ammoniak als Fällungsmittel, so muß man schon erhebliche Mengen verwenden, um die Wasserstoff-Ionen-Konzentration unter 10^{-9} herunterzudrücken. Aber schon eine geringe (0,08 n) Konzentration der Lösung an Ammoniumsalzen drängt die Basizität des Ammoniaks so weit zurück, daß die Wasserstoff-Ionen-Konzentration selbst bei beträchtlichem Überschuß den Wert 10^{-9} nicht unterschreitet.

R. E. Greenfield und A. M. Buswell[2]) geben an, daß die Wiederauflösung des Aluminiumoxydhydrats erst beginnt, wenn der Wasserstoffexponent den Wert 10 überschreitet.

W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[3]) geben denselben Wert für merkliche Wiederauflösung an.

W. U. Gallaher und A. M. Buswell[4]) geben $p_H = 7{,}9$ als Exponenten an, bei dem die Auflösung beginnt.

Um über den Grad der Gefahr der Wiederauflösung gefällten Aluminiumoxydhydrats im Überschuß hinzugesetzten Ammoniaks beim analytischen Arbeiten Aufschluß zu erhalten, wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

30 *ccm* Aluminiumchloridlösung wurden nach Vorschrift (vergl. unten) auf 200 *ccm* verdünnt und 2%ig an Ammoniumchlorid gemacht. Als Indikator wurden 15 Tropfen Phenolphthalein zugesetzt; in der Kälte wurde dann mit Ammoniak im Überschuß bis zur Rotfärbung versetzt, was ungefähr $p_H = 9$ entspricht[5]). Darauf wurde 2 Minuten gekocht, wobei die Farbe verschwand, da Phenolphthalein ein säureempfindlicher Indi-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).
[2]) Illinois State Water Surv. Bull. **22**, 15 (1925).
[3]) Applied Inorganic Analysis (1929).
[4]) Illinois State Water Surv. Bull. **22**, 73 (1925).
[5]) Vergl. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926).

kator ist[1]). Durch weiteren Zusatz von Ammoniaklösung wurde keine Rotfärbung wieder hervorgerufen, da die verwendete, durch 5 Minuten währendes langsames Durchleiten von Ammoniak durch etwa 200 *ccm* Wasser hergestellte Lösung nicht konzentriert genug war. Beim Abkühlen trat die Rotfärbung wieder auf. Die Filtrationsdauer war normal, der Niederschlag wurde nicht ausgewaschen. Die erhaltenen Werte entsprachen den theoretischen, obwohl die Lösung einen intensiven Ammoniakgeruch aufwies.

Dieser Versuch wurde dann noch einmal mit konzentrierterem Ammoniakwasser, das durch 10 Minuten dauerndes Einleiten erhalten worden war, durchgeführt. Nach Zusatz von mehr als 150 *ccm* dieses Ammoniumhydroxyds, wodurch die Lösung nur noch etwas mehr als 1%ig an Ammoniumchlorid war, blieb auch in der Hitze eine leichte Rötung erkennbar. Die Filtration dauerte fast nur halb so lange wie gewöhnlich. Die erhaltenen Werte waren um 1½% zu niedrig.

Es zeigt sich also, daß bei geringem Überschuß von Ammoniak eine Auflösung des Niederschlags nicht zu befürchten ist, da durch den Zusatz von Ammoniumsalz die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds so weit zurückgedrängt wird, daß der Wert $p_H = 9$ nicht erreicht wird. Man erkennt weiter, daß, wenn einige Autoren erhebliche Löslichkeit des Aluminiumoxydhydrats in ammoniakalischen Ammoniumsalzlösungen fanden, dies entweder an zu kleiner oder an zu großer Hydroxyl-Ionen-Konzentration lag.

Die alten Angaben von R. Fresenius[2]) können also bestätigt werden. Fresenius schreibt: Fällt man eine durch Salzsäure oder Salpetersäure stark saure Tonerdelösung mit reinem Ammon, oder setzt man, sofern man mit einer neutralen zu tun hat, außer dem Ammon noch eine genügende Menge Salmiak hinzu, so kommt auch bei Überschuß der Fällungsmittel keine Tonerde in Lösung.

Auch L. Blum[3]) bestätigt die Angaben von Fresenius.

3. Die Verwendung eines Indikators bei der Fällung.

Die Kenntnis der Schädlichkeit eines beträchtlichen Ammoniaküberschusses veranlaßte in der Literatur die Angabe, das überschüssige Ammoniak sei durch Kochen zu vertreiben. Dies Verfahren hat einmal den Nachteil, daß heiße Ammoniaklösungen Glasgefäße merklich angreifen, weiter besteht die Gefahr, daß die Lösung sauer wird. Daher empfehlen viele Autoren, nur einen geringen Überschuß von Ammoniak

[1]) Vergl. J. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926).

[2]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 807 (1877—1887).

[3]) Diese Ztschrft. **27**, 19 (1888).

anzuwenden, sodaß die Lösung eben danach riecht, und nur kurz aufzukochen, besonders bei Verwendung eines größeren Ammoniumchloridzusatzes.

Exakter ist es natürlich, den Ammoniakzusatz mittels eines Indikators zu regeln. W. Blum[1]) empfiehlt Methylrot. G. Jander und Mitarbeiter[2]) verwenden Lackmus. W. Blum hat systematisch verschiedene Indikatoren geprüft, und zwar p-Nitrophenol, Methylrot, Rosolsäure und Phenolphthalein. Bei p-Nitrophenol, dessen Titrierexponenten er bei $p_H = 6$ ansetzt, findet er 1% der angewendeten Menge Aluminiumoxyd im Filtrat. Bei Methylrot, das nach Blum einen Titrierexponenten $p_T = 6{,}5$ haben soll, findet er theoretische Werte, allerdings nur bei Zusatz von 2½% Ammoniumchlorid, andernfalls findet er merklich zu wenig. Mit Rosolsäure, mittels der er auf $p_T = 7{,}5$ titriert, findet er in jedem Fall theoretische Werte, auch ohne Ammoniumchloridzusatz. Nach W. Blum ist das so zu deuten, daß die erhöhte Hydroxyl-Ionen-Konzentration eine ähnlich aussalzende Wirkung ausübt wie Ammoniumchlorid. Bei Phenolphthalein werden die Werte zu klein, und zwar um 0,4%. Auch wir hatten oben mit Phenolphthalein je nach dem Ammoniakzusatz zwischen 0—1½% zu wenig gefunden.

Mit Methylrot als Indikator wurden von uns mehrere Versuche angestellt, weil Kolthoff[3]) den Titrierexponenten des Methylrots zu $p_T = 5$ angibt, W. Blum aber zu $p_T = 6{,}5$. Da aber die Fällung des Aluminiumoxydhydrats nach Blum erst bei $p_H = 7$ beendet ist, schien der Indikator nicht sonderlich geeignet zu sein. Wir verwendeten daher, so weit nichts anderes gesagt wird, bei allen unseren Versuchen Phenolrot mit dem Titrierexponenten $p_T = 7{,}5$. Bei $p_H = 7{,}5$ mußte einerseits alles Aluminium ausgefällt sein, andererseits brauchte man eine Wiederauflösung noch nicht zu befürchten, da sie erst bei $p_H = 9$ beginnt. Zweifellos hat W. Blum nicht genau bis zum ersten erkennbaren Umschlag titriert, sondern einen Überschuß verwendet, da er einmal Ammoniak bis zur deutlichen Gelbfärbung (distinct yellow) zusetzt und ferner das Methylrot der Rosolsäure vorzieht, weil bei letzterer bei einem Überschuß die Gefahr der Wiederauflösung näher liege.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise in 2%iger Ammoniumchlorid- und -nitratlösung mit Methylrot als Indikator ausgeführt. Nach der Fällung mit Ammoniak wurde 2 Minuten gekocht und 2mal mit 2%iger Ammoniumsalzlösung, die gegen Methylrot eben ammoniakalisch war, ausgewaschen.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **153**, 253 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 133 (1927).

[3]) Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926).

Nach der folgenden Tabelle scheint die Fällung gerade an der Grenze der Vollständigkeit zu liegen.

Tabelle 17.

Versuch	Lösung enthielt	Waschwasser enthielt	Al_2O_3 g
1	NH_4Cl	NH_4Cl	0,2109; 0,2111
2	NH_4Cl	NH_4NO_3	0,2103; 0,2107
3	NH_4NO_3	NH_4NO_3	0,2105; 0,2107
			theor. Wert 0,2110

Daß der Fehler nur bei den letzten beiden Versuchen in Erscheinung tritt, ist darauf zurückzuführen, daß beim ersten Versuch ein Überschuß an Ammoniak bis zur reinen Gelbfärbung zugesetzt worden war, während bei den letzten beiden Versuchen nur bis zur Erreichung des ersten erkennbaren Umschlags titriert wurde.

Erhitzt man die Lösung nach der Fällung nur gerade bis zum Beginn des Siedens, statt 2 Minuten aufzukochen, so wird der Fehler noch etwas größer. Eine Bestimmung gemäß Versuch 2 in Tab. 17 ergab bei dieser Behandlung folgende Werte:

0,2101 und 0,2100 *g* Al_2O_3.

Es wurden also etwa 0,5% zu wenig gefunden. Diese Gefahren werden bei der Anwendung von Phenolrot vermieden. Man hat dabei den weiteren Vorteil, daß infolge der größeren Hydroxyl-Ionen-Konzentration der Niederschlag besser koaguliert und sich besser filtrieren läßt.

4. Die Wirkung der zugesetzten Ammoniumsalze.

Der Zusatz beträchtlicher Mengen von Ammoniumsalzen zur auszufällenden Lösung wird fast allgemein[1]) empfohlen[2]). Als Grund für die Löslichkeitsverminderung wird einerseits die rein aussalzende Wirkung, andererseits die Verminderung der Hydroxyl-Ionen-Konzentration von den Autoren angeführt.

Die Frage, ob Ammoniumchlorid oder -nitrat bei der Fällung vorzuziehen ist, wird dahin beantwortet, daß beide Salze in ihrer Wirkung gleich sind. Aus praktischen Gründen sei das Chlorid vorzuziehen, wenn das Filtrat im weiteren Verlauf der Analyse in Platingefäßen eingedampft werden soll. Zum Auswaschen wird dagegen öfter Ammoniumnitrat empfohlen, weil beim Glühen des chloridhaltigen Niederschlags Verluste eintreten sollen. Letztere Angabe geht meistens auf R. Fresenius[3]) zurück, der angab, daß bei der Einwirkung von Ammonium-

[1]) Ausnahme: G. Jander u. O. Ruperti a. a. O. s. S. 115.

[2]) Vergl. z. B. W. Blum a. a. O. s. S. 119.

[3]) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., I, S. 242 (1875).

chlorid auf Tonerde in der Glühhitze Aluminiumchlorid flüchtig wird. Diese Behauptung ist jedoch wiederholt widerlegt worden[1]).

Unsere Versuchsergebnisse bezüglich der Wirkung beider Salze gibt Tab. 18 wieder.

Tabelle 18.

Die Lösung war vor der Fällung 2%ig an	Ausgewaschen Male	Ausgewaschen mit 2%iger ammoniakalischer Lösung von	Ergebnis (Mittel aus 2 Bestimmungen)
NH_4Cl	5	NH_4Cl	0,2109
NH_4NO_3	7	NH_4NO_3	0,2107
NH_4NO_3	7	NH_4NO_3	0,2111

Ein Unterschied in der Wirkung beider Salze ist also nicht festzustellen.

Um noch einen etwaigen Unterschied zwischen dem Chlorid und dem Nitrat in der koagulierenden Wirkung zu erkennen, wurde ein Überschuß der in gleichem Sinn wirkenden Hydroxyl-Ionen vermieden und Methylrot als Indikator verwendet. Ferner wurde nach der Fällung nicht aufgekocht und nicht ausgewaschen. Die Lösungen zeigten nach der in der Hitze vorgenommenen Neutralisation eine Mischfarbe; die kalten Filtrate waren schwach gelblich gefärbt.

Tabelle 19.

Lösung 2%ig an	Al_2O_3 g	Fehlbetrag % ≈
NH_4Cl	0,1894	10
	0,1928	9
NH_4NO_3	0,1880	11
	0,2048*)	3

*) Diese Probe war etwas alkalischer als die ersten. (Das Filtrat war schon in der Wärme gelb gefärbt.)

Es zeigt sich also auch hier kein Unterschied in der Wirkung von Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde so verfahren, daß in der Hitze nur annähernd neutralisiert wurde. Die völlige Neutralisation wurde erst nach dem Abkühlen ausgeführt, und zwar soweit, daß die Lösungen eine Mischfarbe gegen Methylrot zeigten, während die Filtrate schwach gelblich waren. Die Filtrate machten infolge ihrer starken Opalescenz ganz den Eindruck kolloider Lösungen.

[1]) Vergl. z. B. W. Blum a. a. O. s. S. 119; G. Jander u. B. Weber, Ztschrft. f. anorg. Chem. **131**, 266 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 80 (1924/25).

Tabelle 20.

Lösung 2%ig an	Al_2O_3 g	Fehlbetrag % ≈
NH_4Cl	0,0955	55
	0,0744	65
NH_4NO_3	0,0825	61
	0,0408	81

Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat wirken also auch hier grundsätzlich gleich.

Stellt man die im vorigen Abschnitt angegebenen Versuche mit Methylrot als Indikator, bei denen die Lösung teils nach der Fällung 2 Minuten gekocht, teils aber nur bis zum Sieden erhitzt wurde, in eine Reihe mit diesen Versuchen, bei denen teils nach der Fällung in der Hitze nicht mehr gekocht, teils schließlich die Neutralisation nur zum größten Teil in der Hitze und vollständig erst in der Kälte vorgenommen wurde, so wird die Gefahr der Anwendung von Methylrot als Indikator besonders deutlich.

Sind in der zu fällenden Lösung Sulfate vorhanden, so fallen stets basische Sulfate mit aus; das Sulfat ist aus ihnen nur durch anhaltendes Auswaschen, bezw. Glühen zu entfernen[1]).

W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[2]) erhielten bei zwei Fällungen aus Aluminiumchloridlösung bei Gegenwart von Ammoniumchlorid

0,0969 und 0,0968 *g* Al_2O_3.

Bei zwei gleichen Mengen, die mit 5 *ccm* Schwefelsäure versetzt waren, erhielten sie

0,0968 und 0,0970 *g* Al_2O_3.

Es war also alles Sulfat entfernt.

R. Fricke und K. Meyring[3]) erhielten bei der Aluminiumbestimmung aus Lösungen, die viel (4 *g*/150 *ccm*) Kaliumsulfat enthielten, etwas zu hohe Werte (∼0,4%). Wenn sie zur Entfernung des Sulfats den Niederschlag mehrmals kurz mit einer 0,5%igen Lösung von Ammoniumnitrat und einer Spur Ammoniak aufkochten, so erhielten sie etwas zu niedrige Werte (∼0,5%).

Um das Ausmaß der Störung durch zurückgehaltenes Sulfat kennenzulernen, stellten wir folgende Versuche an.

[1]) Vergl. z. B. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie.

[2]) Applied Inorganic Analysis (1929).

[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **188**, 127 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 297 (1931).

Die Lösungen wurden vor der Ausfällung 2%ig an Ammoniumsulfat gemacht und der Niederschlag wurde so lange mit vorschriftsmäßiger 2%iger Ammoniumchloridlösung ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Sulfat mehr nachzuweisen war. Dazu mußte eine Probe 11, die andere 9mal mit je 40—50 *ccm* Lösung ausgewaschen werden. Die Ergebnisse waren nach halbstündigem Erhitzen auf 1200° (Titer 0,2110):

0,2108 und 0,2111 *g* Al_2O_3.

Daß die Niederschläge trotz der Abwesenheit von Sulfat im Waschwasser doch noch Sulfat enthielten, zeigt die Gewichtsabnahme bei dem wiederholten Glühen:

	Al_2O_3 *g*	
Nach 10 Minuten Glühen bei 1200°	0,2112	0,2117
nach weiteren 10 Minuten Glühen bei 1200° . . .	0,2109	0,2113
„ „ 10 „ „ „ 1200° . . .	0,2108	0,2111

Auch größere Mengen Sulfat beeinflußten das Ergebnis nicht. So wurde eine andere, im übrigen gleiche Bestimmung mit 2%iger Ammoniumsulfatlösung ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte, wozu ein 9maliges Auswaschen erforderlich war. Das Ergebnis ist:

	Al_2O_3 *g*	
Nach 10 Minuten Glühen bei 1200°	0,2115	0,2116
nach weiteren 10 Minuten Glühen bei 1200° . . .	0,2112	0,2113
„ „ 10 „ „ „ 1200° . . .	0,2110	0,2112

Erst nach ½stündigem Glühen bei 1200° ist also praktisch alles Sulfat entfernt, während nicht sulfathaltiges Aluminiumoxyd meist schon nach 10 Minuten Glühzeit bei 1200° gewichtskonstant ist.

5. Glühen und Wägen des Aluminiumoxyds.

Das Glühen des Aluminiumoxyds muß, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, bei sehr hoher Temperatur (1200°) stattfinden. Da bei dieser hohen Temperatur sicherlich der größte Teil der aus der Luft adsorbierten Stoffe, sei es nun Wasserdampf oder seien es die übrigen Bestandteile, von der Oberfläche der Porzellantiegel entfernt wird, wurden zunächst einige Versuche bezüglich dieses Adsorptionsgleichgewichts ausgeführt. Es wird sich weiter unten zeigen, daß bei näherer Kenntnis dieses Gleichgewichts unter Umständen nicht zu vernachlässigende Fehler bei der Aluminiumbestimmung vermieden werden können.

Zwei glasierte Porzellantiegel wurden 10 Minuten auf 1200° [1]) er-

[1]) Hierzu wurde ein elektrischer Ofen der Firma Ströhlein & Co. benutzt, dessen Heizwiderstände Carborundumstäbe bilden. Mit diesem Ofen läßt sich eine Gebrauchstemperatur von 1200° bequem erzielen. Leider halten die Stäbe bei dieser Temperatur nicht sehr lange. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Thermoelement (Pt — Pt Rh) bestimmt, dessen eine Lötstelle sich unmittelbar neben den Tiegelböden befand und dessen andere Lötstelle in ein Dewargefäß eingebaut war. Das Millivoltmeter stammte von der Firma Siemens & Halske.

hitzt, dann in den Calciumchloridexsiccator[1]) gebracht und nach 15 Minuten gewogen. Nachdem sie 5 Minuten im Waagekasten gestanden hatten, wurden sie nochmals gewogen. Darauf wurden sie wieder in den Exsiccator gebracht und jeweils nach 15, bezw. 5 Minuten wieder gewogen. Das Ergebnis ist in Fig. 1, Abb. 15 graphisch dargestellt.

In Abb. 15 beziehen sich die ausgezogenen Kurven und die am rechten Rand angegebenen Gewichte auf den einen, die gestrichelten Kurven und die am linken Rande eingetragenen Gewichte auf den anderen Versuch.

Das Adsorptionsgleichgewicht hat sich danach schon ziemlich angenähert eingestellt, nachdem die Tiegel 15 Minuten im Exsiccator und

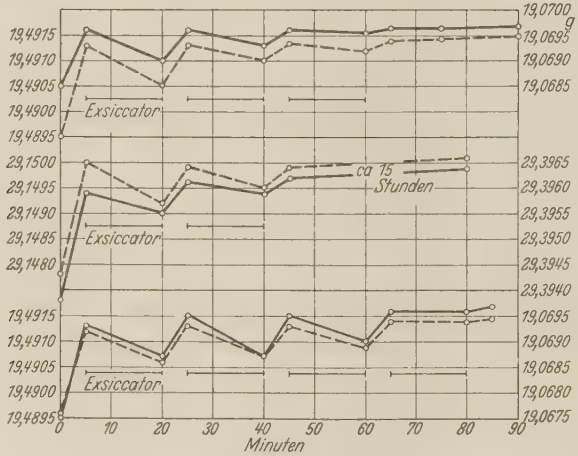


Abb. 15.

5 Minuten an freier Luft gestanden haben. Werden die Tiegel wieder in den Exsiccator gebracht, so beobachtet man zunächst noch eine Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts, nach einiger Wiederholung dieser Operation werden die Gewichtsdifferenzen jedoch unwesentlich und die Tiegelgewichte nähern sich dem konstanten Endgewicht.

Da viele Vorschriften betreffend das Glühen und Wägen des Aluminiumoxyds mit bedeckten Tiegeln arbeiten, wurde auch deren Verhalten studiert. Die Tiegel wurden 10 Minuten bei 1000° geglüht, dann wurden sie mit einem gut schließenden Deckel versehen, in den Exsiccator gebracht und im übrigen wie die unbedeckten Tiegel behandelt. Wie Fig. 2, Abb. 15 zeigt, ist das Verhalten bedeckter Tiegel durchaus analog dem Verhalten der unbedeckten Tiegel.

[1]) Die in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich mit nicht evakuierten Exsiccatoren vorgenommen.

Die maximale, bei diesen Versuchen beobachtete Gewichtsdifferenz der Tiegel beträgt etwa 2 *mg*. Bei 0,1 *g* Al_2O_3 wären also im ungünstigsten Fall 2% Fehler möglich. Der mögliche Fehler im Tiegelgewicht ist natürlich kurz nach dem Glühen und unmittelbar nach dem Herausnehmen der Tiegel aus dem Exsiccator am größten, da dann im kleinsten Zeitraum die größte Gewichtsänderung statthat. Fast alle Vorschriften über Glühen und Wägen des Al_2O_3 empfehlen aber gerade, möglichst bald nach dem Glühen und sofort nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator zu wägen, da sie mit einem hygroskopischen Oxyd arbeiten. Richtiger ist es unbedingt, so lange mit dem Wägen zu warten, bis das Adsorptionsgleichgewicht an den Tiegelwänden sich eingestellt hat. Man muß dann allerdings mit einem unhygroskopischen Oxyd arbeiten. Letzterer Weg wurde hier eingeschlagen.

Um den Einfluß des Trockenmittels aufzuklären, wurde im dritten Versuch ein Exsiccator ohne jegliches Trockenmittel für ein gleiches Experiment verwendet. Die Tiegel wurden 10 Minuten bei 1000° geglüht und sonst wie in den vorhergehenden Versuchen behandelt. Das Ergebnis zeigt Fig. 3 in Abb. 15 (S. 124). Man sieht, daß das Trockenmittel gar keinen Einfluß hat. Dies Verhalten wird erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei dem wiederholten Öffnen des Exsiccators innerhalb kurzer Zeit sich der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Exsiccator nur wenig ändern kann. Es dauert sicher länger, bis sich der Wasserdampfdruck der Exsiccatorluft mit dem Wasserdampfdruck des Chlorcalciums ins Gleichgewicht gesetzt hat. Das Trockenmittel ist also nicht die Ursache für die Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts der Tiegelwände innerhalb der Exsiccatoren.

Als Ursache der Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts ergab sich vielmehr die Temperaturerhöhung, die durch die heißen Tiegel im Exsiccator verursacht wird, wie folgender Versuch zeigt:

Tiegelgewicht bei Adsorptionsgleichgewicht an der Luft	13,5005
nach 15 Minuten im Exsiccator gewogen	13,5005
nach weiteren 5 Minuten an der Luft gewogen	13,5006

Ein Tiegel, der sich im Adsorptionsgleichgewicht befindet, verändert also sein Gewicht innerhalb des Exsiccators nicht mehr. Jetzt wurde neben den ungeglühten Tiegel in den Exsiccator ein Tiegel gesetzt, der 10 Minuten mit einem Starkbrenner geglüht worden war.

Gewicht des ungeglühten Tiegels nach 15 Minuten im Exsiccator	13,4999
nach 5 Minuten an der Luft gewogen	13,5006
nach 15 Minuten an derselben Stelle im Exsiccator .	13,5004
nach 5 Minuten an der Luft	13,5006

Das Adsorptionsgleichgewicht ist also stark temperaturabhängig. Je nach der Anzahl der erhitzten Tiegel, der Erhitzungstemperatur und dem

Inhalt und der Größe des Exsiccators wird natürlich die Temperatur des Exsiccators und damit auch das Adsorptionsgleichgewicht stark wechseln.

Schließlich interessierten noch die praktischen Fragen: Wie lange dauert es, bis das Adsorptionsgleichgewicht an freier Luft erreicht ist, und wie lange dauert dasselbe im Exsiccator? Zu diesem Zweck wurden zwei Tiegel 10 Minuten auf 1000° erhitzt und an freier Luft stehen gelassen. Es ergab sich dabei, wie die Werte zeigen,

Gewicht 15 Minuten nach dem Glühen	19,0691	bezw.	19,4909
„ 20 „ „ „ „	19,0696	„	19,4914
„ 25 „ „ „ „	19,0697	„	19,4914
„ nach weiteren 15 Minuten im Exsiccator	19,0697	„	19,4915

daß 25 Minuten nach dem Glühen sich an freier Luft das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

Beim folgenden Versuch wurden die Tiegel ebenfalls 10 Minuten auf 1000° erhitzt und dann in den Calciumchloridexsiccator gebracht. Es ergab sich dabei folgendes:

Gewicht vor dem Versuch	19,0697	bezw.	19,4915
nach 60 Minuten im Exsiccator . . .	19,0695	„	19,4913
nach weiteren 5 Minuten im Waagekasten	19,0696	„	19,4915
nach weiteren 5 Minuten im Waagekasten	19,0697	„	19,4915

Es ergibt sich daraus als Regel für die Praxis, daß die Tiegel nach 1stündigem Erkalten im Exsiccator noch mindestens weitere 5 Minuten im Waagekasten stehen gelassen werden müssen, damit das Adsorptionsgleichgewicht erreicht ist. In dieser Arbeit wurden die Tiegel auf Grund dieser Erfahrung stets 1 Stunde im Exsiccator und 10 Minuten im Waagekasten stehen gelassen.

Über die Hygroskopizität des Aluminiumoxyds finden sich schon frühzeitig Angaben in der Literatur. C. F. Croß[1]) erhielt durch Glühen ein äußerst hygroskopisches Oxyd.

H. Moissan[2]) gibt an, daß man Aluminiumoxyd ziemlich heftig glühen müsse, da es nur bei ausreichend hoher Tenperatur das Wasser vollständig abgebe.

E. T. Allen und V. H. Gottschalk[3]) haben bei den höchsten Temperaturen, die sie mit einem Gasolinofen erzeugen konnten (1150°), geglüht, um so ein unhygroskopisches Oxyd zu erhalten. Sie glühten ½ Stunde

[1]) Chem. News **39**, 161 (1879); vergl. diese Ztschrft. **18**, 584 (1879).
[2]) Compt. rend. **121**, 851 (1895).
[3]) Americ. Chem. Journ. **24**, 292 (1900); vergl. diese Ztschrft. **44**, 711 (1905).

lang, bemerkten jedoch keine Änderung in der Hygroskopizität. Unsere Untersuchungen über die Umwandlung des γ-Aluminiumoxyds in Korund werden weiter unten zeigen, daß bei dieser Temperatur länger als 1 Stunde geglüht werden muß, um ein unhygroskopisches Oxyd zu erhalten. Allen und Gottschalk empfehlen daher, vor dem Gebläse zu glühen, die Tiegel darauf 10—15 Minuten in den Schwefelsäureexsiccator zu stellen und dann so schnell wie möglich zu wägen. Das Tiegelleergewicht soll auf dieselbe Weise festgestellt werden.

L. Murawleff und O. Krassnowski[1]) glühten im Platintiegel auf dem Gebläse (1000°—1100°) 10, bezw. 20 Minuten. Sie ließen die Tiegel dann 4—5 Minuten an der Luft abkühlen, worauf sie 20 Minuten in den Exsiccator gestellt und dann gewogen wurden. Die Autoren prüften auch die Hygroskopizität ihrer Präparate und fanden sie außerordentlich gering. Das hat jedoch seinen Grund darin, daß die Wasseraufnahme unmittelbar nach dem Glühen am stärksten ist. Die Präparate, deren Hygroskopizität sie untersuchten und die sie für wasserfrei hielten, waren also bereits stark wasserhaltig. Die Hygroskopizität läßt sich in so kurzer Zeit bei 1000—1100° durchaus noch nicht beseitigen, wie weiter unten gezeigt werden wird.

W. Miehr, P. Koch und J. Kratzert[2]) erhielten bei 1stündiger Glühzeit je nach der Dauer des Verweilens im Exsiccator folgende Werte:

bei	900°	3—4 %	zuviel
„	1000°	1,4—2,7%	„
„	1100°	0,8—1,6%	„
„	1150°	0,4—0,7%	„
„	1200°	0,1—0,4%	„

Bei 1300° ist das Oxyd praktisch konstant. Als Bezugswert wählten sie ein bei 1350° geglühtes Oxyd, das sie als wasserfrei annahmen. Nach diesen Autoren ist also bei 1200° geglühtes Aluminiumoxyd noch merklich hygroskopisch. Jedoch geben nach ihnen die bei dieser Temperatur geglühten Produkte nach ½—1stündigem Verweilen im Exsiccator brauchbare Werte. Wie weiter unten gezeigt werden wird, haben wir gefunden, daß die bei 1200° geglühten Präparate nicht mehr hygroskopisch sind. Diese geringe Differenz ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Autoren unglasierte Porzellanschiffchen benutzten, deren Gewichtsveränderung durch Adsorption sie nicht genau untersuchten. Bei den niederen Temperaturen war zweifellos die Glühzeit zu gering, um eine Umwandlung in den unhygroskopischen Korund zu bewirken.

Andere Autoren versuchten, die ungünstige Wirkung der Hygroskopizität durch Bedecken der Tiegel auszuschalten.

[1]) Diese Ztschrft. **69**, 389 (1926).

[2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 250 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 125 (1932).

So halten W. H. Hess und E. D. Campbell[1]) das Bedecken der Tiegel beim Wägen für unbedingt notwendig.

W. Blum[2]) gibt an, daß die im allgemeinen vorgeschriebenen Glühzeiten von 10—30 Minuten nicht erforderlich sind, wenn man höhere Temperaturen und bedeckte Tiegel verwendet. Blum empfiehlt 5 bis 10 Minuten bei 1100—1150° zu glühen, dann den Tiegel bedeckt im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator abkühlen zu lassen und möglichst schnell zu wägen. Bei Wägung im bedeckten Platintiegel nach 5 bis 10 Minuten Glühens bei 1100—1150° ist die Entwässerung nach Blum vollständig, da nach weiterem, je zehnminutigem Erhitzen auf 1400 bis 1460° keine weitere Gewichtsabnahme gefunden wurde. Wenn andere Forscher bei sukzessivem Glühen dauernd Gewichtsabnahmen festgestellt hätten, so müsse das entweder an der Verflüchtigung des Platins oder aber an einer dauernden Abnahme der Hygroskopizität liegen. Gegen letztere hätte ein Bedecken der Tiegel geholfen.

Nach W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[3]) absorbiert das geglühte Aluminiumoxyd in den ersten wenigen Minuten den größten Teil des Wassers, den es in 24 Stunden aufnimmt. Ein gut schließender Tiegeldeckel verhindert die Wasseraufnahme. Außerdem soll man ein gutes Trockenmittel im Exsiccator verwenden und sehr schnell wägen. Das bei 1200° geglühte Oxyd ist weniger hygroskopisch als das bei 1000° geglühte. Die Autoren empfehlen Glühen bei 1200°.

Auch R. Fricke und K. Meyring[4]) halten die Tiegel bedeckt und wägen so schnell wie möglich. Sie erwähnen, daß ein unhygroskopisches Oxyd erst durch „Totbrennen" bei 1200—1300° erhalten wird. Wie sie durch Röntgenaufnahmen feststellten, war ihr konstant geglühtes Aluminiumoxyd stets γ-Oxyd, nicht Korund.

Zur weiteren Klärung dieses Problems haben wir folgende Versuche angestellt, die in Abb. 16 und Tab. 21 wiedergegeben sind.

Ein glasierter, leerer Porzellantiegel (13,2795 g; Deckel 9,6582 g) wurde 10 Minuten bei 1150° geglüht, nach dem Glühen mit einem gut schließenden Deckel bedeckt und 10 Minuten in den Exsiccator gestellt. Dann wurde sofort und weiter in Abständen von $2^1/_2$ Minuten auf der Waage gewogen. Nach 15 Minuten wurde der Deckel abgenommen, der Tiegel sofort wieder gewogen (die unmittelbar vor und nach der Deckelabnahme erhaltenen Gewichte wurden in den Kurven stets gleichgesetzt) und dann noch 2mal nach je 5 Minuten wieder. Ein Parallel-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **21**, 776 (1899); vergl. auch diese Ztschrft. **44**, 712 (1905).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1282 (1916).

[3]) Applied Inorganic Analysis (1929).

[4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **188**, 127 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**. 297 (1931).

versuch wurde mit einem zweiten Tiegel (14,3439 *g*; Deckel 9,2739 *g*) ausgeführt. Dieselbe Operation wurde mit beiden Tiegeln wiederholt, sodaß sich insgesamt vier Kurven ergaben. Unter A ist in Abb. 16 jedoch nur eine Kurve eingezeichnet, die den Mittelwert aus diesen vier Kurven darstellt. A gibt also die zeitliche Gewichtszunahme eines leeren, glasierten Porzellantiegels an, der bei 1150° 10 Minuten geglüht war.

C ist völlig analog A entstanden und gibt die zeitliche Gewichtszunahme derselben jetzt bei 1200° geglühten Tiegel an. Der Abstand der Kurven A und C von den Kurven B und D gibt nicht die wirkliche Gewichtsdifferenz an, sondern die Kurven sind der Vergleichsmöglichkeiten wegen näher zusammengerückt und gegeneinander verschoben.

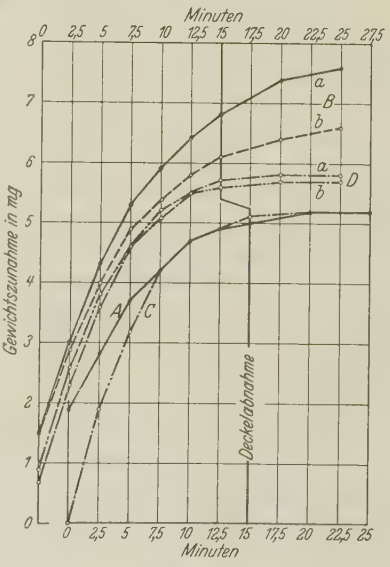


Abb. 16.

Die Kurven B wurden mit denselben Tiegeln erhalten, in denen sich nunmehr je 0,2110 *g* Al_2O_3 befand und die 10, bezw. 20 Minuten bei 1100 bis 1150° geglüht worden waren. Die Kurven B wurden aus den Mittelwerten der beiden Parallelbestimmungen erhalten. Kurve a gibt die erste Glühung bei 1100—1150° wieder, Kurve b die zweite Glühung bei derselben Temperatur.

Die Kurven D wurden erhalten, nachdem die Präparate von B 10, bezw. 20 Minuten bei 1200° geglüht worden waren, und zwar wurden die Werte der ersten beiden Glühungen (a) und die der letzten beiden Glühungen (b) wiederum gemittelt. Die Abstände der Kurven B und D voneinander geben die tatsächlichen Gewichtsdifferenzen an.

Tab. 21 (S. 130) gibt die aus den entsprechenden Daten der Glühungen bei 1100—1150° und 1200° berechneten Mengen Aluminiumoxyd an. Für die Tiegelleergewichte sind die jeweiligen Mittelwerte, die aus den Parallelbestimmungen mit den einzelnen Tiegeln erhalten wurden, eingesetzt worden.

Die Betrachtung der Kurven A und C ergibt folgendes. Die Kurve der bei 1200° geglühten Tiegel verläuft anfangs bedeutend steiler als die Kurve der bei 1150° geglühten Tiegel, später ist der Verlauf jedoch parallel. Dementsprechend ist auch, wie Tab. 21 (S. 130) zeigt, die Schwankung in den Anfangswerten der bei 1200° geglühten Präparate

etwas größer als in den Werten der bei 1100—1150° geglühten Präparate. Die bei 1100—1150° geglühten Präparate schwanken dagegen infolge ihrer Hygroskopizität sehr in den Endwerten.

Tabelle 21.

Aluminiumoxydmenge (in 0,1 *mg*) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zahl der Glühungen und in Abhängigkeit von den Wägezeiten.

Zeit nach der Herausnahme aus dem Exsiccator in Min.	Versuch Nr.				Versuch Nr.			
	1a[1])	1b[2])	2a	2b	3a	3b	4a	4b
	Geglüht bei 1100°—1150°				Geglüht bei 1200°			
0 mit Deckel	2109	2107	2105	2106	2114	2120	2112	2108
2,5 „ „	2115	2112	2109	2111	2114	2116	2106	2106
5 „ „	2119	2116	2113	2113	2111	2113	2111	2109
7,5 „ „	2123	2119	2119	2116	2112	2113	2108	2107
10 „ „	2125	2121	2122	2117	2108	2112	2108	2108
12,5 „ „	2127	2121	2124	2118	2112	2112	2109	2109
15 „ „	2130	2123	2126	2119	2112	2111	2109	2108
15 ohne Deckel	2129	2121	2125	2117	2113	2112	2108	2108
20 „ „	2134	2123	2131	2120	2113	2112	2108	2108
25 „ „	2140	2125	2138	2122	2112	2111	2108	2108

[1]) a = nach zehnminutigem Glühen.
[2]) b = nach wiederholtem zehnminutigen Glühen.

Eine Betrachtung der Kurven B der bei 1100—1150° geglühten Präparate zeigt, daß sie nicht parallel der Kurve A verlaufen, sondern stärker ansteigen. Da sich der stärkere Anstieg des Gewichts auch bei den bedeckten Tiegeln bemerkbar macht, ist ersichtlich, daß der Deckel die Wasseranziehung des Präparates durchaus nicht verhindert. An der Gewichtskurve b nach dem zweiten Glühen bei 1100—1150° sieht man deutlich die Verminderung der Hygroskopizität; besonders sieht man dies an dem letzten Verlauf der Kurve. Brauchbare Werte sind jedoch nur in den ersten 5 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator zu erhalten. Die Unsicherheit eines solchen Arbeitens ist beträchtlich, da die Gewichtszunahme zunächst sehr schnell mit der Zeit fortschreitet. Befriedigende Ergebnisse sind nur durch äußerst exaktes Arbeiten zu erzielen. Viel sicherer ist es, mit den Adsorptionsgleichgewichtszuständen zu arbeiten.

Am Verlauf der Kurven D, die die Gewichtszunahme der bei 1200° geglühten gefüllten Tiegel darstellen, sieht man, daß sie durchaus parallel mit der Kurve C verlaufen. Aus der Tatsache, daß die bei 1200° geglühten Tiegel leer und gefüllt dieselbe Geschwindigkeit der Gewichtszunahme zeigen, kann man schließen, daß die Hygroskopizität ver-

schwunden ist. Infolgedessen sind, wie auch Tab. 21 (S. 130) zeigt, alle Werte brauchbar. Ein schnelles Wägen und Bedeckthalten der Tiegel ist jedoch gar nicht erforderlich, da das Endgewicht konstant bleibt. Man kann also mit den Adsorptionsgleichgewichtszuständen arbeiten. Es zeigt sich damit, daß die bei unseren Versuchen stets angewendete Methode des Glühens und Wägens von Aluminiumoxyd die sicherste und einfachste ist: Mindestens je 10 Minuten bis zur Konstanz bei 1200° glühen, 1 Stunde im Exsiccator abkühlen lassen und nach 10 Minuten Verweilens im Waagekasten wägen.

6. Die Einzelbestimmung des Aluminiums.

Aus den vorangehenden Untersuchungen ergibt sich folgende Vorschrift für die Einzelbestimmung von Aluminium:

Die Aluminiumlösung wird auf 200 *ccm* verdünnt und mit 4 *g* Ammoniumsalz (Ammoniumchlorid, bezw. Ammoniumnitrat) versetzt. Nach Hinzufügen von etwa 10 Tropfen Phenolrot als Indikator wird die Lösung zum Sieden erhitzt und dann während der Abkühlung frisch hergestellte Ammoniaklösung (aus einer Bombe durch 5 Minuten langes, lebhaftes Einleiten in etwa 200 *ccm* Wasser erhalten) bis zum Farbumschlag zugesetzt. Dann wird 2 Minuten aufgekocht und auf ein 15 *cm*-Filter filtriert. Zum Auswaschen wird heiße 2%ige Ammoniumsalzlösung verwendet, die gegen Phenolrot eben ammoniakalisch reagiert. Auswaschen durch Dekantation ist bei der leichten Aufwirbelung des Niederschlags nicht möglich. Um auf dem Filter gut auswaschen zu können, muß es mindestens 15 *cm* groß sein. Der Niederschlag wird 10 Minuten bei 1200° bis zur Konstanz geglüht. Nachdem er 1 Stunde unbedeckt im Exsiccator und 10 Minuten offen auf der Waage gestanden hat, wird er gewogen.

7. Die Hygroskopizität des γ-Aluminiumoxyds.

γ-Aluminiumoxyd erhält man durch Entwässern von Hydrargillit, Bayerit, Böhmit sowie allen Fällungsgelen aus Aluminiumsalzlösungen bei Temperaturen unter 1000°[1])

γ-Aluminiumoxyd ist identisch mit der von G. Tammann und W. Pape[2]) beschriebenen „säurelöslichen Tonerde".

V. M. Goldschmidt, T. Barth und G. Lunde[3]) beschreiben γ-Aluminiumoxyd als sehr hygroskopisch.

---

[1]) Beim analytischen Arbeiten hat man es gewöhnlich mit γ-Aluminiumoxyd zu tun. Daher sind die Untersuchungen über die Hygroskopizität des γ-Aluminiumoxyds, soweit sie vorwiegend analytisches Interesse haben, schon weiter oben besprochen worden.

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **127**, 43 (1923).

[3]) Geochem. Verteilungsgesetze **5**, 25 (1925).

Im Autoklaven bei 200° hydratisiert sich das γ-Aluminiumoxyd bei Gegenwart von flüssigem Wasser zu Böhmit[1]). Bei gewöhnlicher Temperatur tritt dagegen nur Adsorption von Wasser ein, keine Hydratation. Die Adsorption ist um so geringer, je höher die Temperatur war, bei der die Entwässerung vorgenommen wurde[2]).

W. Biltz und A. Lemke[3]) geben die in Tab. 22 angegebenen Werte für die Wasseraufnahme von Aluminiumoxyd an.

Tabelle 22.

Wasseraufnahme durch Tonerdepräparate (Biltz und Mitarbeiter).

Verweilzeit an der Zimmerluft in Minuten	Temperatur, bei der das Präparat hergestellt wurde, und Wasseraufnahme in %					
	600°	850°	950°	1000°	1100°	1200°
10	2,1	1,5	0,66	0,1	0,1	0,0
30	4,7	2,8	1,1	konstant	konstant	
90	8,1	3,7	1,3			
240	10,6	konstant	konstant			
	konstant					

Die Ergebnisse unserer eigenen Versuche bringt Tab. 23. Die Porzellantiegel wurden hierbei 1 Stunde unbedeckt im Exsiccator (Calciumchlorid) stehen gelassen, bevor sie offen in den Waagekasten gestellt wurden.

Tabelle 23.

Wasseraufnahme durch Tonerdepräparate.

Verweilzeit im Waagekasten	Glühdauer					
	27 Stdn.	24 Stdn.	30 Stdn.	25 Stdn.	3 Stdn.	20 Min.
	Glühtemperatur					
	900°	950°		1000°	1100°	1200°
	Wassergehalt in Prozenten					
10 Min.	2,3	1,8	1,8	0,5	0—0,1	—
+ 10 Min.	3,1	—	—	—	—	—
+ 15—25 Stdn.	4,5	3,0	2,7	0,7	0,1	—

Ein Vergleich unserer Werte mit denen von Biltz und Mitarbeitern zeigt, daß wir im allgemeinen eine etwas größere Hygroskopizität fanden. Die von Miehr, Koch und Kratzert[4]) gefundenen Werte für die

[1]) F. Haber, Naturwissenschaften **13**, 1007 (1925).
[2]) L. H. Milligan, Journ. Physical Chem. **26**, 247 (1922).
[3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **186**, 373 (1930).
[4]) a. a. O. s. S. 127.

Wasseraufnahme weisen jedoch insofern eine wesentliche Abweichung auf, als die Autoren bei den bei 1100—1200° geglühten Präparaten noch eine erhebliche Hygroskopizität fanden. Auf die Ursachen dieser Abweichung ist weiter oben schon hingewiesen worden.

Die Hygroskopizität des γ-Aluminiumoxyds nimmt mit der Dauer des Glühens ab, wie aus Fig. 1 und Fig. 2 in Abb. 17 und aus Tab. 24 hervorgeht. Fig. 1 zeigt die Verhältnisse unterhalb der Umwandlungstemperatur bei 950° und Fig. 2 die Verhältnisse oberhalb der Umwandlungstemperatur in Korund bei 1060°. Die Kurven B geben den jeweiligen Wassergehalt in Prozenten an, nachdem die Tiegel 60 Minuten im Exsiccator und 10 Minuten im Waagekasten gestanden hatten. Die entsprechenden Punkte der Kurven A geben den Wassergehalt desselben Präparates an, nachdem es weitere 15 Stunden im Waagekasten der Luft ausgesetzt war. Wie Kurve B in Fig. 1 zeigt, nähert sich der Wassergehalt des Präparates, der nach zehnminutigem Verweilen im

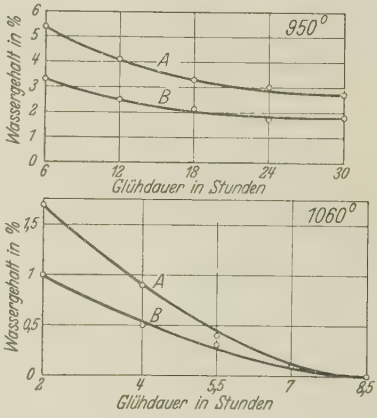


Fig. 1. Fig. 2.

Abb. 17.

Tabelle 24.

Wassergehalt (%) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur, der Glühdauer (Stdn.) und in Abhängigkeit von der Wägezeit. Es wurde gewogen nach einstündigem Stehen im Exsiccator und zehnminutigem, bezw. fünfzehnstündigem Stehen im Waagekasten.

Glühtemperatur	Glühzeit (Stdn.)	Wassergehalt (%) nach Stehen im Waagekasten von	
		10 Min.	15 Stdn.
950°	6	3,3	5,4
	12	2,5	4,1
	18	2,1	3,3
	24	1,8	3,0
	30	1,8	2,7
1060°	2	1,0	1,7
	4	0,5	0,9
	5,5	0,3	0,4
	7	0,15	0,2
	8,5	0	0(0,1)

Waagekasten festgestellt wurde, einem durch weiteres Glühen nicht mehr unterschreitbaren Wert von 1,8%. Fig. 2 zeigt, daß oberhalb der Umwandlungstemperatur in Korund die Hygroskopizität völlig verschwindet, da die Endwerte der Kurven A und B gleich Null werden.

8. Die Umwandlung des γ-Aluminiumoxyds in Korund.

Über die Temperatur, bei der die Umwandlung des γ-Aluminiumoxyds in Korund stattfindet, gehen die Meinungen beträchtlich auseinander. Sie sind hier kurz zusammengestellt:

Autor	Jahr der Veröffentlichung	Umwandlungstemperatur
L. H. Milligan[1])	1922	etwas über 1000^0
G. Tammann u. W. Pape[2])	1923	800—1060^0
Fr. Ulrich[3])	1925	etwa 930^0
F. Rinne[4]) nach Beobachtungen von Espig	1928	von 1220^0 ab
W. C. Hansen u. L. T. Brownmiller[5])	1928	1000—1200^0
H. P. Rooksby[6])	1929	1000—1150^0
E. Klever[7])	1930	oberhalb 1200^0
W. Miehr, P. Koch u. J. Kratzert[8])	1930	1100—1580^0
W. Biltz u. A. Lemke[9])	1930	750—1000^0

L. H. Milligan untersuchte bei verschiedenen Temperaturen geglühtes Aluminiumoxyd röntgenographisch. Bei seinen Präparaten zeigte sich zuerst etwas oberhalb 1000^0 eine schwache Andeutung des Korunddiagramms, das dann mit steigender Temperatur immer intensiver wurde.

G. Tammann und W. Pape schlossen aus der Säurelöslichkeit auf eine Umwandlung zwischen 800 und 900^0, nach der Wärmeabgabe auf eine Umwandlung zwischen 850 und 1060^0.

[1]) Journ. Physical Chem. **26**, 247 (1922).
[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **127**, 43 (1923).
[3]) Norsk Geol. Tidsskr. **8**, 122 (1925).
[4]) N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont., Beil. **58**, Abt. A, 83 (1928).
[5]) Americ. Journ. Science [5] **15**, 225 (1928).
[6]) Trans. ceram. Soc. **28**, 399 (1929).
[7]) Trans. ceram. Soc. **29**, 149 (1930).
[8]) Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 250 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 125 (1930).
[9]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **186**, 373 (1930).

Fr. Ulrich fand röntgenographisch einen Umwandlungspunkt von etwa 930°.

F. Rinne fand nach der von Espig aufgenommenen Erhitzungskurve und nach röntgenographischen Beobachtungen, daß die Umwandlung bei 1220° beginnt.

W. C. Hansen und L. T. Brownmiller verlegen die Umwandlung zwischen 1000 und 1200°.

H. P. Rooksby fand röntgenographisch das Korundspektrum zuerst bei 1000°. Bei 1150° war das Spektrum ganz scharf geworden.

E. Klever fand in seinen Röntgenogrammen das Korundgitter erst oberhalb 1200°.

Die höchste aller Umwandlungstemperaturen und das breiteste Umwandlungsgebiet geben W. Miehr, P. Koch und J. Kratzert an. Sie benutzten die Fähigkeit der Lackbildung des γ-Oxyds mit Alizarin zu ihren Untersuchungen. Es erscheint mir jedoch nicht ganz sicher, ob die Fähigkeit der Lackbildung lediglich vom Gittertyp bestimmt wird und nicht vornehmlich vom Verteilungszustand der Substanz abhängig ist. In ihren Röntgenogrammen finden die Autoren bei 1100° nach 2stündigem Glühen das Korunddiagramm. Die Intensität des Diagramms nimmt mit höherer Temperatur zu.

W. Biltz und A. Lemke geben als Umwandlungsgebiet 750—1000° an. Aus ihren Röntgenogrammen, die sie an sehr lange getemperten Präparaten aufnahmen, folgt eine Umwandlung zwischen 900 und 1000°. Weiter haben sie die Dichte von Aluminiumoxyd an ebenfalls außerordentlich lange — bis zu 12 Tagen — und sorgfältig getemperten Präparaten bestimmt. Die Dichte-Temperaturkurve weist einen außerordentlich scharfen Knick bei etwa 1000° auf.

An derselben Stelle weist die Kurve der Säurelöslichkeit, die Biltz und Mitarbeiter ebenfalls nochmals bestimmten, einen, wenn auch sehr viel schwächeren Knick auf.

Zur Bestimmung eines etwaigen Umwandlungspunktes wurde von uns folgendes Verfahren angewendet. Eine der charakteristischsten Eigenschaften des γ-Oxyds ist die Hygroskopizität. Das α-Oxyd ist nicht hygroskopisch. Eine sorgfältige Verfolgung der Änderung dieser Eigenschaft mit der Temperatur mußte daher einen etwa vorhandenen Umwandlungspunkt, bezw. ein Umwandlungsgebiet erkennen lassen.

Es wurden gleiche Mengen Aluminiumoxyd bei verschiedenen Temperaturen so lange geglüht, bis sie entweder unhygroskopisch wurden, oder bis die Hygroskopizität sich nicht mehr änderte. In ersterem Fall wurde stets dasselbe Gewicht erreicht, im zweiten stieg es umso höher, je niedriger die Glühtemperatur war. Der Versuch wurde abgebrochen,

wenn das Gewicht und damit die Hygroskopizität konstant geworden war. Die Hygroskopizität ist dabei durch das Gewicht bestimmt, das erhalten wurde, wenn die Tiegel nach dem Glühen 1 Stunde unbedeckt im Exsiccator und 10 Minuten offen im Waagekasten gestanden hatten.

Tabelle 25.

Glühzeiten bis zur Erreichung konstanter Hygroskopizität und Wassergehalt der Präparate von konstanter Hygroskopizität in Abhängigkeit von der Glühtemperatur.

Glühtemperatur °	Glühzeit	Wassergehalt %
1200	10—20 Min.	—
1150	60 „	—
1120	110 „	—
1110	130 „	—
1100	3 Stdn.	—
1090	4 „	—
1080	4 „	—
1060	$8^1/_2$ „	—
1040	10 „	—
1010—1020	24 „	—
1010—1015	24 „	—
1000—1007	24 „	0,1
1000	25 „	0,5 0,7
990—1000	24 „	0,5 ?
950	24 „	1,8 3,0
900	24 „	2,2 4,5

Kurve A in Abb. 18, S. 137 (vergl. Tab. 25) gibt die Glühzeiten in Abhängigkeit von der Glühtemperatur an, die zur Erreichung einer konstanten Hygroskopizität erforderlich waren. Dabei erreichten bei 1010—1015° und bei 1010—1020° geglühte Präparate noch das theoretische Gewicht, während von den bei 1000° und bei 1000—1007° geglühten Präparaten erstere noch 0,5% und letztere eine Kleinigkeit zu hohes Gewicht hatten. Die Kurve B gibt an, wieviel Prozent die Präparate nach 1stündigem Aufenthalt im Exsiccator und zehnminutigem Stehen im Waagekasten zu hoch waren, während Kurve C das Gewicht nach weiterem 24stündigen Verweilen im Waagekasten angibt.

Die Kurven A, B und C zeigen scharfe Knicke, die in ihrer Lage mit den Knicken in der Biltzschen Dichte- und Säurelöslichkeitskurve übereinstimmen. Am verständlichsten wäre es daher, an dieser Stelle — 1010 ± 5^0 — den Umwandlungspunkt des γ-Oxyds in Korund anzunehmen. Eine genauere Festlegung dieses Punktes war wegen der Fehlergrenzen in der Temperaturablesung und der Schwierigkeit, die

Temperatur während so langer Zeit konstant zu halten, mit unseren Hilfsmitteln nicht durchführbar.

Wie man jedoch bis jetzt annimmt, ist die Umwandlung des γ-Oxyds in α-Oxyd monotrop. Jedenfalls ist eine Rückverwandlung noch nicht beobachtet worden. Man hätte daher ein Umwandlungsgebiet und keinen Umwandlungspunkt zu erwarten[1]).

F. Rinne[2]) hat untersucht, ob bei der extrem hohen Temperatur des Korundschmelzpunktes eine Umwandlung des Korunds in γ-Oxyd statthat. Er fand, daß γ-Oxyd bei dieser hohen Temperatur kein Stabilitätsgebiet besitzt. Sollte tatsächlich bei 1010 ± 5^0 der Umwandlungspunkt des γ-Oxyds in das α-Oxyd liegen, so müßte die Enantiotropie des Vorgangs sich durch Tempern von Korund etwas unterhalb dieser Temperatur nachweisen lassen. Die Temperung müßte infolge der bei dieser Temperatur wahrscheinlich äußerst geringen Umwandlungsgeschwindigkeit tagelang andauern. Mit der Annahme eines Umwandlungspunktes wären die bisherigen röntgenographischen Ergebnisse nicht unvereinbar. Die Mehrzahl der Autoren findet ein Korunddiagramm erst oberhalb 1000^0. Falls die gefundene Umwandlungstemperatur erst weit oberhalb 1000^0 liegt, könnte man diesen Befund auf eine zu geringe Temperung zurückführen. W. Biltz und A. Lemke finden schon unterhalb 1000^0 das Korunddiagramm. Auch dieser Befund wäre zu deuten, wenn man annimmt, daß bei der Bildung von γ-Oxyd gleichzeitig, je nach den Versuchsbedingungen etwas mehr oder weniger, α-Oxyd entsteht. Unter gewissen Bedingungen erhält man z. B. auch Zinkblende und Wurtzit gleichzeitig aus einer Lösung[3]). Das fein verteilte α-Oxyd wäre zunächst röntgenographisch nicht bemerkbar. Erst, wenn bei höherer Temperatur infolge Temperung ein Krystallwachstum eingetreten wäre, erhielte man ein Korunddiagramm. Der Unterschied

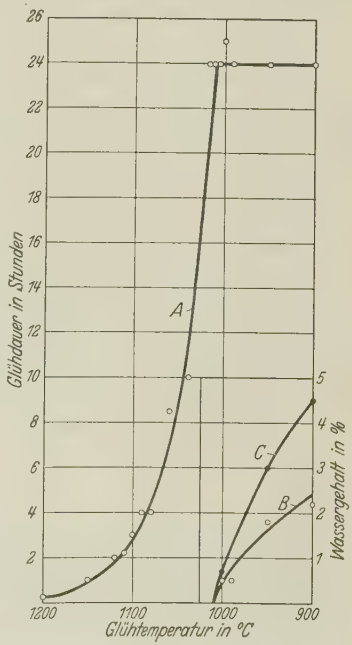


Abb. 18.

[1]) Vergl. hierzu W. Biltz u. A. Lemke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **186**, 378 (1930).

[2]) N. Jahrb. f. Min., Geol. u. Paläont., Beil. 58, Abt. A, 100 (1928).

[3]) Vergl. E. T. Allen und J. L. Crenshaw, Ztschrft. f. anorg. Chem. **79**, 125 (1913); **90**, 107 (1915).

in den Befunden von W. Biltz und A. Lemke und den übrigen Autoren würde also in der äußerst langen Temperzeit, die die ersteren anwendeten, begründet sein.

IV. Die Trennung des Zinks vom Aluminium.

Auf Grund der eingehenden Untersuchung der Einzelbestimmung von Zink und Aluminium war es nun verhältnismäßig einfach, eine Vorschrift für die Trennung von Zink und Aluminium anzugeben. Daß die eingehende Kenntnis der Einzelbestimmungen erforderlich ist, geht z. B. auch daraus hervor, daß St. Urbasch[1]), der die Trennung auf demselben Weg wie wir bewerkstelligen wollte, angibt, er habe mit der Trennung sowohl in schwach salzsaurer wie auch in schwach schwefelsaurer Lösung keinen Erfolg gehabt.

Wie aus unseren obigen Untersuchungen hervorgeht, genügt die Pufferwirkung des beim Ammoniumsulfatverfahren zugesetzten Ammoniumsulfats, die schädliche Wirkung bei der Fällung freiwerdender Säuren, z. B. die von Salzsäure, aufzuheben. Voraussetzung ist dabei, daß die freiwerdenden Säuremengen und der Fremdsalzgehalt, z. B. der Chloridgehalt, nicht allzu groß sind. Es besteht daher auch bei Trennungen der Vorteil, daß man nicht in die Sulfate überzuführen braucht, falls die Lösung z. B. nicht mehr Chlorid enthält, als dem Aluminium und Zink entspricht. Andernfalls muß man natürlich mit Schwefelsäure abrauchen. Im einzelnen lautet unsere Vorschrift folgendermaßen:

Ein aliquoter Teil der Lösung, der aus praktischen Gründen höchstens 0,5 *g* Zink, entsprechend etwa 0,75 *g* Zinksulfid, enthalten soll, wird auf 400 *ccm* aufgefüllt, nachdem man vorher so viel reinstes Ammoniumsulfat zugesetzt hat, daß die Lösung nach dem Verdünnen daran etwa 4%ig ist. Jetzt werden zu der Lösung etwa 20 Tropfen Tropäolin 00 als Indikator gegeben. Falls die Lösung sauer reagiert — und das wird meistens der Fall sein — wird tropfenweise verdünntes, einer Bombe entnommenes Ammoniak zugegeben, bis die Lösung die Vergleichsfarbe des Waschwassers zeigt. Von dem Waschwasser stellt man sich zweckmäßig einen größeren Vorrat her wie folgt: Zu 400 *ccm* etwa 4%iger Lösung reinsten Ammoniumsulfats gibt man etwa 20 Tropfen Tropäolin 00 und darauf tropfenweise verdünnte Schwefelsäure, bis eben eine Farbänderung sichtbar ist. Dies ist die Vergleichslösung. Das Waschen des Zinksulfidniederschlags geschieht mit dieser heißen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung. Reagiert die zu trennende Lösung gegen Tropäolin 00 alkalisch, was sehr selten vorkommen dürfte,

[1]) Chem. Ztg. **46**, 125 (1922); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 100 (1924/25).

so stellt man mit verdünnter Schwefelsäure auf die Vergleichsfarbe des Waschwassers ein[1]).

Man versetzt die so vorbereitete Lösung mit ¼ fein zerfaserter Filtrierpapiertablette (Schleicher & Schüll) oder ½ 11 *cm*-Filter (Schleicher & Schüll), ebenfalls fein zerfasert, erhitzt zum Sieden, löscht die Flamme und leitet dann während der Abkühlung unter häufigem Umrühren während der ersten 10 Minuten einen sehr lebhaften, in den weiteren 30 Minuten (insgesamt 40 Minuten) einen etwas schwächeren Strom von Schwefelwasserstoff ein. Das Zinksulfid wird darauf auf ein 11 *cm*-Blaubandfilter abfiltriert und unter Aufwirbelung des Niederschlags durch 4—5maliges Auffüllen des Filters mit der heißen Waschflüssigkeit gewaschen (Dauer etwa 1¼ Stunde). Das Filter läßt man zweckmäßig vor dem Gebrauch im Trichter 1 Stunde lang mit destilliertem Wasser gefüllt stehen; so kommt ein Durchlaufen des Niederschlags nicht vor. Filter und Niederschlag werden in einem glasierten Porzellantiegel unter reichlichem Luftzutritt verascht (Dauer etwa 1 Stunde). Der Tiegel wird darauf mit einem glasierten, durchlochten Deckel und einem Gaseinleitungsrohr versehen, im Schwefelwasserstoffstrom 10 Minuten bei schwacher Rotglut des Bodens geglüht und 5 Minuten im Schwefelwasserstoffstrom erkalten gelassen. Der Tiegel ist zumeist schon nach der ersten Behandlung gewichtskonstant.

Die Bestimmung des Aluminiums im Filtrat kann auf zweierlei Art geschehen:

a) durch Fällung mit Ammoniak,
b) durch Fällung mit Natriumthiosulfat.

Bei der Fällung mit Ammoniak bewährte sich folgende Vorschrift: Zum Filtrat werden etwa 30 Tropfen Phenolrot gegeben, dann wird aufgekocht, die Flamme gelöscht und unter Umrühren tropfenweise reinstes Ammoniak bis zur Rötung zugesetzt. Dann wird 2 Minuten aufgekocht und auf ein 15 *cm*-Filter filtriert. Der Niederschlag wird, je nach dem Fremdsalzgehalt, 5—10mal durch Füllen des Filters unter Aufwirbelung des Niederschlags gewaschen. Als Waschflüssigkeit dient heiße 2%ige Ammoniumchloridlösung, die gegen Phenolrot mit Ammoniak alkalisch gemacht wurde. Die Waschflüssigkeit selbst wird nicht mit dem Indikator versetzt, sondern die Reaktion wird durch Spritzen auf ein Uhrglas mit Indikatorlösung festgestellt. Man vermeidet so die Adsorption größerer Mengen Indikator durch den Niederschlag. Dann wird der

[1]) Tropäolin 00 hat einen Titrierexponenten von etwa $p_T = 2{,}8$ [vergl. I. M. Kolthoff, Der Gebrauch von Farbindikatoren, 3. Aufl. (1926)]. Aluminiumoxydhydrat fällt aus zwischen etwa $p_H = 3$ und $p_H = 7$, während das günstigste Fällungsgebiet von Zinksulfid zwischen $p_H = 3$ und $p_H = 2$ liegt. Mittels des Tropäolin 00 stellt man also auf einen p_H-Wert ein, der gerade zwischen den Fällungsgebieten liegt.

Niederschlag verascht und je 10 Minuten bei 1200° bis zur Konstanz geglüht. Der Tiegel bleibt 1 Stunde offen im Exsiccator, und 10 Minuten offen auf der Waage stehen und wird dann gewogen.

Die alte Methode von Chancel bewährte sich in folgender Ausführungsform: Das Filtrat (etwa 4%ig an Ammoniumsulfat) wird so verdünnt, daß es in 200 *ccm* höchstens 0,1 *g* Al_2O_3 enthält. Dann gibt man für je 100 *ccm* Lösung eine Lösung von 1 *g* reinstem Natriumthiosulfat zu, kocht 2 Minuten im offenen Gefäß und fügt etwa 30 Tropfen Phenolrot und dann unter Umrühren tropfenweise reinstes Ammoniak bis zur Rötung zu. Dann wird nochmals 1 Minute aufgekocht, auf ein 15 *cm*-Filter filtriert und weiter wie oben verfahren. Der Vorteil dieser letzten Methode gegenüber der ersten besteht in einer geringen Verkürzung der Filtrations- und Auswaschdauer, da der Niederschlag infolge des Schwefelgehalts lockerer ist und sich daher besser auswaschen läßt.

Die zur Prüfung dieses Verfahrens angestellten Versuche wurden, um gleichzeitig die Möglichkeit der Vermeidung einer Überführung in die Sulfate zu zeigen, nicht mit Lösungen ausgeführt, die ausschließlich Sulfate enthielten, sondern mit Zinkchlorid- und Aluminiumchloridurlösungen, die ganz schwach mit Salzsäure angesäuert waren. Tab. 26 (S. 141) gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Um die Genauigkeit der Trennung beurteilen zu können, sei auf eine Angabe von W. Miehr, P. Koch und J. Kratzert[1]) hingewiesen. Die Autoren geben an, daß auch heute noch bei Gemeinschaftsanalysen verschiedener Laboratorien bei der Bestimmung von Tonerde Differenzen von ganzen Prozenten auftreten[2]). Bei der heutigen technischen Wichtigkeit des Aluminiums ist das eine recht betrübliche Feststellung. Stellt man dem die Genauigkeit der hier ausgeführten Trennung gegenüber und zieht außerdem noch in Rücksicht, daß es sich um eine der schwierigsten Trennungen in der Schwefelammoniumgruppe handelt, so muß man feststellen, daß die erzielte Genauigkeit recht befriedigend ist. Man sieht weiter (Versuche 10 und 11), daß man unter den herrschenden Bedingungen nicht über eine Gesamtmenge von etwa 0,3 *g* Zinksulfid hinausgehen darf, da andernfalls infolge des Chloridgehalts nicht mehr zu vernachlässigende Fehler entstehen. Die Trennung von Zink und Aluminium ist damit zu einer einfach und exakt zu lösenden Aufgabe geworden.

---

[1]) a. a. O. s. S. 127.

[2]) Man vergleiche hierzu auch die Angaben von Hillebrand und Lundell, Applied Inorganic Analysis (1929). Auf S. 874 ihres Buches bringen die Autoren eine Tabelle, aus der die geringe Genauigkeit der Aluminiumbestimmung in Legierungen und Erzen zu ersehen ist.

Tabelle 26.

Trennung des Zinks vom Aluminium.

Versuch Nr.	Verhältnis $ZnS : Al_2O_3$ ≈	ZnS gefunden g	ZnS berechnet g	Abweichung absolut g	Abweichung prozentual	Al_2O_3 gefunden g	Al_2O_3 berechnet g	Abweichung absolut g	Abweichung prozentual	Aluminiumoxydhydrat gefällt mit
1	3:2	0,1762	0,1755	+ 0,0007	+ 0,4	0,1163	0,1163	—	—	$Na_2S_2O_3$
2	1:1	0,2512	0,2512	—	—	0,2543	0,2534	+ 0,0009	+ 0,36	NH_3
3	1:1	0,2513	0,2512	+ 0,0001	+ 0,04	0,2538	0,2534	+ 0,0004	+ 0,16	$Na_2S_2O_3$
4	1:2	0,1258	0,1256	+ 0,0002	+ 0,16	0,2535	0,2534	+ 0,0001	+ 0,04	NH_3
5	1:2	0,1259	0,1256	+ 0,0003	+ 0,24	0,2533	0,2534	− 0,0001	− 0,04	$Na_2S_2O_3$
6	1:3	0,1256	0,1256	—	—	0,3810	0,3801	+ 0,0009	+ 0,24	NH_3
7	1:3	0,1254	0,1256	− 0,0002	− 0,16	0,3810	0,3801	+ 0,0009	+ 0,24	$Na_2S_2O_3$
8	2:1	0,2511	0,2512	− 0,0001	− 0,04	0,1267	0,1267	—	—	NH_3
9	2:1	0,2508	0,2513	− 0,0005	− 0,2	0,1268	0,1267	+ 0,0001	+ 0,08	$Na_2S_2O_3$
10	3:1	0,3754	0,3768	− 0,0014	− 0,37	0,1272	0,1267	+ 0,0005	+ 0,39	NH_3
11	3:1	0,3755	0,3768	− 0,0013	− 0,34	0,1271	0,1267	+ 0,0004	+ 0,32	$Na_2S_2O_3$

Zusammenfassung.

1. Die Trennung der zwei- und dreiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe durch Hydrolyse wurde vom Standpunkt neuerer Untersuchungen des p_H-Bereiches der Fällungsgebiete aus gewürdigt.

2. Eine neue Methode für die Einzelbestimmung von Zink, das Ammoniumsulfatverfahren, wurde ausgearbeitet.

3. Die Abhängigkeit der Zinksulfidfällung von den verschiedensten Bedingungen wurde untersucht.

4. Als das hauptsächlichste regulierende Prinzip bei der Zinksulfidfällung wurde die Konzentration der Wasserstoff-Ionen erkannt. Diese wirken viel stärker, als nach dem Massenwirkungsgesetz erwartet werden müßte. Es beruht dies, wie schon Glixelli erkannt hat, darauf, daß kein echtes Gleichgewicht vorliegt, sondern daß die Reaktionsgeschwindigkeit, die durch die Wasserstoff-Ionen verzögert wird, eine maßgebende Rolle spielt.

5. Zinksulfid und Filtrierpapier beschleunigen die Fällung katalytisch.

6. Die Wirkung von Neutralsalzen bei der Ausfällung wurde untersucht.

7. Mittels potentiometrischer Messungen wurde festgestellt, daß es nicht die Zink-Ionen-Konzentration ist, die die Fällung in so entscheidender Weise beeinflußt.

8. Eine neue Vorschrift über die Einzelbestimmung von Aluminium wurde angegeben. Sie gründet sich auf Untersuchungen über

a) die Eignung der Indikatoren Methylrot, Phenolrot und Phenolphthalein,

b) die lösende Wirkung des Waschwassers,

c) die Wirkung von Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat,

d) das Glühen und Wägen der Porzellantiegel und des Aluminiumoxyds.

9. Bei 1200° geglühtes Aluminiumoxyd ist nicht mehr hygroskopisch. Diese Feststellung wurde auf Grund eines Vergleichs der Geschwindigkeit der Gewichtszunahme von leeren und Aluminiumoxyd enthaltenden Porzellantiegeln gemacht.

10. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß bei 1010 ± 5^0 der Umwandlungspunkt des γ-Oxyds in Korund liegt.

11. Ein einfaches und exaktes Verfahren zur Trennung des Zinks von Aluminium wurde ausgearbeitet.

Über eine neue Bestimmungsmethode von Essigsäureanhydrid.

Von

E. Berl und H. Türck.

Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

[Eingegangen am 22. August 1933.]

Zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid[1]) ist eine Reihe von Analysenmethoden bekannt geworden. Die alte Methode von Menschutkin und Wassiljew[2]), wonach das Anhydrid mit Anilin zur Reaktion gebracht wird, ist von mehreren Chemikern verbessert worden. M. G. Edwards und K. J. P. Orton[3]), E. Terlinck[4]), sowie W. S. Calcott, F. L. English und A. C. Wilbur[5]) verwenden an Stelle von Anilin 2,4-Dichloranilin. Sehr zuverlässige Ergebnisse selbst bei hochprozentigem Anhydrid erhält man nach einer Methode der I. G. Farbenindustrie A.-G.[6]), die darin besteht, daß man m-Nitroanilin auf das Anhydrid einwirken läßt und dann den Überschuß des Nitroanilins mit 0,1 n-Natriumnitritlösung zurücktitriert. Weitere Modifikationen der ursprünglichen Methode von Menschutkin stammen von K. J. P. Orton und A. E. Bradfield[7]) und von Spencer[8]). Auf der Zersetzung von wasserfreier Oxalsäure durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin als Katalysator beruhen die Methoden von Ch. K. Rosenbaum und J. H. Walton[9]) und von L. Whitford[10]). Der letztere bestimmt das Anhydrid auf Grund des bei der Zersetzung gebildeten Volumens von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd. Nach A. Rott[11]) kann man in Gemischen mit Essigsäure das vorhandene

---

[1]) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., III, S. 770 (1932).

[2]) Journ. Russ.-Phys.-Chem. Ges. **21**, 190 (1889); vergl. diese Ztschrft. **60**, 425 (1921).

[3]) Journ. of Chem. Soc. (London) **99**, 1181 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 689 (1912).

[4]) Chem. Ztg. **53**, 851 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 262 (1930).

[5]) Ind. Eng. Chem. **17**, 942 (1925); vergl. diese Ztschrft. **77**, 227 (1929).

[6]) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., III, S. 770 (1932).

[7]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1927, S. 983; vergl. diese Ztschrft. **77**, 228 (1929).

[8]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **7**, 493 (1923).

[9]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 3366 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 308 (1931).

[10]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2939 (1925); vergl. diese Ztschrft. **77**, 227 (1929).

[11]) Chem. Ztg. **54**, 954 (1930); vergl. diese Ztschrft. **85**, 470 (1931).

Anhydrid in der Weise bestimmen, daß man das Anhydrid mit einer bestimmten Menge Wasser verseift und den Prozentgehalt der resultierenden Essigsäure aus dem Gefrierpunkt ermittelt. H. D. Richmond und J. A. Eggleston[1]) bestimmen das Anhydrid auf calorimetrischem Weg und verwenden dabei die Reaktionswärme, die bei der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Anilin frei wird. Bei dieser Methode ist ein Verdünnungsmittel (Toluol) erforderlich, um die Reaktion zwischen Anilin und vorhandener Essigsäure zu unterbinden. Der gleichen Reaktionswärme bedient sich Takayuki Somiya[2]) zur thermometrischen Titration des Essigsäureanhydrids.

Zur Verwendung als Serienbestimmung haben sich diese Methoden als wenig geeignet erwiesen; sie benötigen einerseits verhältnismäßig kostspielige Reagenzien, andererseits erfordert ihre Durchführung längere Zeit.

Im folgenden wird eine calorimetrische Methode beschrieben, bei der die bei der Verseifung des Essigsäureanhydrids zu wäßriger Essigsäure in Gegenwart von Katalysatoren auftretende Wärme zur Bestimmung des vorhandenen Anhydrids herangezogen wird.

A. Allgemeines zur Methode.

Die Verwendung der Verseifungswärme zur analytischen Bestimmung von Essigsäureanhydrid war zuerst von J. R. Cochrane und C. A. Smythe[3]) vorgeschlagen worden; ihre Methode hatte jedoch den Nachteil einer auf calorimetrischem Weg nicht faßbaren Temperatursteigerung von 30—40° C und der Verwendung verhältnismäßig großer Anhydridmengen (110 *g* je Bestimmung). Die durch die Temperatursteigerung bedingte Veränderung der spezifischen Wärme des Gemisches, welche die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt, kann nur durch Beschränkung auf sehr enge, empirisch geeichte Konzentrationsgebiete ausgeschaltet werden. Demgegenüber besitzt die unten mitgeteilte Bestimmungsmethode bei einem hohen Grad von Genauigkeit allgemeine Anwendbarkeit.

B. Grundsätzliches der Methode.

Unter Berücksichtigung der bei einer calorimetrischen Bestimmung erforderlichen Maßnahmen wird die Verseifungswärme und damit die vorhandene Menge Anhydrid aus der Temperaturerhöhung des bei der Verseifung entstehenden Endgemisches bestimmt, das sich in einem adiabatisch abgesicherten Weinhold-Dewargefäß befindet.

Bei einer konstanten Menge Essigsäureanhydrid m und dem konstanten Wasserwert w der Apparatur ist die Temperaturerhöhung abhängig von

[1]) Analyst **51**, 281 (1926); vergl. diese Ztschrft. **77**, 228 (1929).
[2]) Proc. Imp. Soc. Japan 1927, S. 71.
[3]) Soc. Chem. Ind. Vict. **30**, 351 (1930).

1. der molaren Verseifungswärme Q des Essigsäureanhydrids,
2. der Lösungswärme der entstehenden Essigsäure in dem betreffenden Medium (q),
3. der spezifischen Wärme der Lösung des Endgemisches (s).

$$T = \frac{\frac{m}{102} \cdot Q - q}{w + (a + m_1) \cdot s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und daraus

$$m = \frac{102}{Q} (T[w + (a + m_1)s] + q) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

m_1 ist hierbei die Menge des zu analysierenden Gemisches, a die als Medium angewendete Menge 15%iger Essigsäure. Die bei der Verseifung von flüssigem Essigsäureanhydrid zu flüssiger Essigsäure entstehende Verseifungswärme Q ist von Berthelot[1]) aus gemessenen Verbrennungswärmen der Komponenten bestimmt worden. Sie beträgt 13000 cal.

Voraussetzung für den linearen Verlauf der durch die Gleichung (2) dargestellten Kurve ist die Konstanz von q, s und m_1.

Die Änderung von q ist aus dem Verlauf der bei der Mischung von Essigsäure mit Wasser auftretenden Mischungswärme abzuschätzen. Zur Bestimmung dienen als Verseifungslösung 200 *g* einer 15%igen Essigsäure, deren Gehalt bei Verwendung einer Probe von 10 *g* 100%igen Essigsäureanhydrids auf 19,8% Essigsäure anwächst. Die bei der Verdünnung einer Essigsäure von 15% auf eine solche von 20% auftretende Verdünnungswärme beträgt bei 200 *g* Lösung 1,35 cal. Unter gleichen Bedingungen beträgt die Verseifungswärme von 10 *g* Essigsäureanhydrid annähernd 1310 cal., sodaß die Verdünnungswärme bei hochprozentigem Anhydrid etwa 0,10% des Gesamtwärmeumsatzes ausmacht. Handelt es sich um Gemische von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, dann beträgt der maximale Fehler, der eintreten kann, wenn statt 100%igem Anhydrid reine Essigsäure zur Analyse vorläge unter Berücksichtigung, daß im ersten Fall eine Verseifungslösung von 19,8%, im anderen Fall eine solche von 19,1% Essigsäuregehalt resultiert, 0,012%; q kann demnach als hinreichend konstant angesehen werden.

Auf Grund der obigen Gleichung ist die Anhydridmenge m direkt von s abhängig, da unter den gewählten Bedingungen q und w gegenüber dem Glied $(a + m_1) \cdot s$ klein sind. Der relative Fehler von m entspricht deshalb dem relativen Fehler von s. Im Gebiet von 15—20%iger Essigsäure, das für die Bestimmung als Medium in Betracht kommt,

[1]) s. Landolt-Börnstein, Physikal. Chem. Tabellen, 5. Aufl., II, S. 1569 (1923).

tritt für jedes Prozent Konzentrationsänderung der Essigsäure eine durchschnittliche Änderung der spezifischen Wärme von 0,002 cal./° C auf. Analysiert man nun an Stelle von reinem Anhydrid ein solches von nur 50%, dann ergibt sich in der resultierenden Essigsäure eine Gehaltsdifferenz von 0,035% Essigsäure. Diesem Unterschied entspricht eine Änderung der spezifischen Wärme von 0,0007 cal./° C und eine prozentuale Änderung von 0,08%.

Demnach ist auch die Änderung der spezifischen Wärme des Mediums im Gebiet der Essigsäureanhydridkonzentrationen von 50—100% in der Probe zu vernachlässigen. Selbst gegenüber der reinen Essigsäure würde der relative Fehler maximal nur 0,16% betragen.

Zur exakten Bestimmung ist ebenfalls noch Konstanz der zugefügten Menge des zu untersuchenden Gemisches (m_1) notwendig. Um unter den gewählten Bedingungen eine Temperaturerhöhung von 7° C zu erreichen, sind etwa 10 *g* Anhydrid erforderlich. Handelt es sich um Gemische von Essigsäureanhydrid und Essigsäure, dann ist es ohne großen Einfluß auf die Genauigkeit der Versuche, wenn für alle Konzentrationen eine Probe von 10 *ccm* verwendet wird, wie aus der folgenden Überlegung hervorgeht.

w und q sind additive Glieder und sehr klein gegenüber a . s. Daher wird m von dem Faktor $a \cdot s + m_1 \cdot s$ bestimmt. Auf Grund der Versuchsverhältnisse ist m_1 so gewählt, daß es etwa 5% von a ausmacht. Bei dem spezifischen Gewicht des Essigsäureanhydrids von 1,084 und demjenigen der Essigsäure von 1,056 beträgt der maximal mögliche Unterschied, der realisiert werden kann, indem einmal 100%iges Anhydrid, das andere Mal anhydridfreie Essigsäure zur Bestimmung kommt, für m_1: 0,28 *g*, d. s. 2,58%, bezogen auf m, und 0,13%, bezogen auf a. Beschränkt man jedoch bei Anwendung einer Probe von 10 *ccm* Anhydrid die Konstanz von $m = 10{,}84\,g$ nur auf das Gebiet von 50—100% Anhydrid, dann ergibt sich eine maximale Differenz für m von — 0,08%. Danach ist unter den gewählten Versuchsbedingungen ein merklicher Fehler, veranlaßt durch den vereinfachten Zusatz der Probe innerhalb eines Konzentrationsgebietes von 50%, nicht vorhanden.

Die exakte Bestimmung der Größen s, w, q und Q würde eine besondere Versuchsanordnung erfordern. Q ist infolge der Unsicherheiten der Verbrennungswärmen nicht ganz genau zu ermitteln. Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme s müßte nach der Methode der elektrischen Widerstandsheizung vorgenommen werden; der Wasserwert w könnte schließlich durch Vornahme einer Reaktion mit bekannter Wärmetönung bestimmt werden. Da diese Bestimmungen jedoch ziemlich umständlich sind und auch die Fehler bei den Bestimmungen der einzelnen Größen sich summieren, wurde die Gleichung in der obigen

Form nur zur Bewertung des Einflusses der einzelnen Bestimmungsgrößen verwendet. Für den praktischen Gebrauch wurden für einzelne Konzentrations-Intervalle empirisch gefundene Eichkoeffizienten eingeführt. Wesentlich ist die Feststellung, daß die Eichkurve infolge der zu vernachlässigenden Änderungen der spezifischen Wärme und der Verdünnungswärme eine Gerade darstellt.

Bezeichnet man den Faktor $(w + a \,.\, s + m_1 \,.\, s)$ als den Gesamtwasserwert der Apparatur mit W, und die durch q hervorgerufenen Temperaturänderungen mit T_0, so berechnet sich der Prozentgehalt:

$$G = \frac{102 \,.\, W}{m_1 \,.\, Q} (T + T_0).$$

Darin ist $\frac{102 \,.\, W}{m_1 \,.\, Q} = E$ der Eichfaktor. Die beobachtete Temperatursteigerung bei einer Einwage von $m_1\, g$ anhydridfreiem Eisessig ergibt die der Verdünnungswärme q entsprechende Temperaturänderung T_0.

Zur Bestimmung des Eichfaktors, der Neigung der Geraden $G = E \,.\, (T + T_0)$, wird in einem weiteren Versuch mit der Einwage von $m_1\, g$ eines Gemisches mit bekanntem Anhydridgehalt G_1 die entsprechende Temperatur T_1 experimentell ermittelt. Dann ergibt sich

$$E = \frac{G_1}{T_1 + T_0}.$$

Bei Beschränkung auf ein bestimmtes Konzentrationsgebiet müssen zwei Eichversuche mit gleichen Mengen und verschiedenem Anhydridgehalt gemacht werden. Die Genauigkeit ist dann entsprechend größer. Aus

$$G_1 = E \,.\, T_1 + E \,.\, T_0$$
$$G_2 = E \,.\, T_2 + E \,.\, T_0$$

folgt:

$$E = \frac{G_1 - G_2}{T_1 - T_2}; \quad T_0 = \frac{G_2 T_1 - G_1 T_2}{G_1 - G_2}$$

und allgemein:

$$G_x = E\,(T_x + T_0).$$

Zur Bestimmung ist es wesentlich, ein Verseifungsmedium zu wählen, in dem das Essigsäureanhydrid innerhalb kürzester Zeit restlos verseift wird. Die vorzüglichsten Katalysatoren sind nach R. Szabó[1]) Natriumacetat und Salzsäure. Acetate sind nicht zu verwenden, da in diesem Fall die Verseifungswärme durch die Bildungswärme saurer Acetate überlagert wird. Als günstigste Konzentration der Salzsäure hat sich eine 7%ige Lösung der Salzsäure ergeben. Als Medium wurde eine 15%ige Essigsäure verwendet, die einerseits die Reaktion rasch zu Ende führt, andererseits aber noch die Konstanz von q und s gewährleistet.

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **122**, 405 (1926).

C. Praktische Durchführung der Methode.

a) Für schwefelsäure- und benzolfreies Essigsäureanhydrid.

1. Verseifungslösung. Zur Verseifung dient eine Lösung, die in 200 *ccm* 30 *g* Essigsäure und 14,4 *g* Salzsäure enthält.

2. Apparatur. Unter Anlehnung an eine von E. Berl und W. v. Boltenstern[1]) angegebene calorimetrische Bestimmungsmethode von Nitriergemischen wurde folgende Apparatur (Abb. 19) gewählt. In einem cylindrischen Weinholdgefäß von 40 *mm* lichtem Durchmesser und 200 *mm* Höhe befinden sich 200 *ccm* der Verseifungslösung. Das Gefäß ist in einem Kasten mit Linters oder sonstigem Isoliermaterial gut

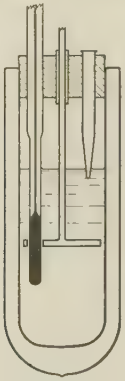


Abb. 19.

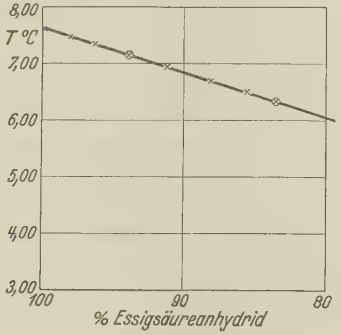


Abb. 20.

eingepackt und mit einem gut sitzenden Korkstopfen (oder eingeschliffenen Glasstopfen) versehen, der für den Rührer in der Mitte, Thermometer und Einlaufrohr seitlich, drei Bohrungen besitzt. Der Rührer besteht aus einem Glasplättchen, das so geformt ist, daß es den freien Querschnitt des Gefäßes möglichst vollständig erfaßt; im Schwerpunkt des Plättchens ist ein 2 *mm* starker Glasstab vertikal angesetzt. Durch ein Rührwerk, wie es bei den Berthelotschen Calorimetern verwendet wird, kann der Rührer gleichmäßig auf und ab bewegt werden. Es muß dabei sorgfältig darauf geachtet werden, daß bei der Führung des Rührers jegliche Reibung vermieden wird. Das Thermometer, das einen Meßbereich von 13—25° C hat und eine Skalenunterteilung von $^1/_{50}{}^0$ besitzt, taucht bis zur halben Höhe der Flüssigkeit ein. Das Einlaufrohr endet mit verjüngter Spitze wenige *mm* unterhalb der Oberfläche der Lösung.

3. Zur Ausführung der Bestimmung werden genau 200,0 *ccm* der Verseifungslösung aus einer automatischen Bürette abgefüllt, wobei man die Temperatur der Lösung vorteilhaft so wählt, daß die voraussichtliche

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **34**, 526 (1921).

Endtemperatur die Zimmertemperatur nur um ein Geringes übersteigt. Nach Ingangsetzen des Rührwerkes bestimmt man durch minutliche Ablesung den Gang der Vorperiode so lange, bis er konstant geworden ist. Darauf gibt man aus einer Pipette 10 *ccm* des zu analysierenden Gemisches zu. Hierbei soll die Temperatur des Gemisches möglichst mit der Temperatur der im Gefäß befindlichen Verseifungslösung übereinstimmen, was man dadurch erreichen kann, daß man die Verseifungslösung und das zu analysierende Gemisch in einem Wasserbadthermostaten gemeinsam aufbewahrt. Die Temperatur steigt rasch und steil an, bis sie einen konstanten Maximalwert erreicht. Unter den angegebenen Temperaturbedingungen fällt die Berücksichtigung des Ganges der Nachperiode weg, sodaß der Versuch meist schon in 6 Minuten beendet ist. Die Gangkorrektur des Temperaturanstiegs erfolgt im übrigen wie bei anderen calorimetrischen Bestimmungen (siehe Berl-Lunge, 8. Aufl., Bd. I). Aus dem korrigierten Temperaturanstieg ermittelt man nun mit Hilfe der Eichkurve den Gehalt der Probe an Essigsäureanhydrid (vergl. hierzu Abb. 20, S. 148) oder bestimmt ihn rechnerisch auf Grund der oben angegebenen Gleichung.

Beispiel: Bestimmung der Eichwerte und Eichkurve für das Gebiet von 80—100% Anhydridgehalt bei Essigsäureanhydrid-Essigsäuregemischen.

α) Angewendete Menge 10,0 *ccm*, G = 93,9%
Temperatur des Gemisches . . . T_G = 15,3° C
Raumtemperatur . . . . . 21,8° C

Gang der Temperatur:

Minuten	Temperatur
0	15,138
1	15,138
2	15,140
3	15,140
4	15,142
5	15,142

Gemisch zugesetzt

Minuten	Temperatur
1	15,400
2	16,200
3	17,500
4	20,800
5	21,700
6	22,300
7	22,300
8	22,300

Temperaturdifferenz:

$$\begin{array}{r} 22{,}300 \\ -\,15{,}142 \\ \hline 7{,}158 \end{array}$$

Korrektur für die beiden ersten Minuten des Hauptversuchs:

$$-\,2\,.\,0{,}001 = -0{,}002,$$

Korrektur für die dritte, vierte und fünfte Minute:

$$-\frac{3\,.\,0{,}001}{2} = -\,0{,}0015$$

Gesamtkorrektur	$-\,0{,}004$
	$+\,7{,}158$
Korrigierter Temperaturanstieg	$7{,}154^0$ C
β) Angewendete Menge 10,0 *ccm*, G = 85,5%	
Temperatur des Gemisches	$15{,}2^0$ C
Raumtemperatur	$21{,}8^0$ C
Korrigierter Temperaturanstieg	$6{,}510^0$ C

Aus α) und β) werden E und T_0 ermittelt, und in die allgemeine Gleichung eingesetzt. Danach ergibt sich

$$G_{x_{100-80}} = 12{,}8\ (T_x + 0{,}180).$$

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich aus folgenden Versuchen mit Gemischen, die durch Zusammenmischen der 100%igen Komponenten hergestellt waren. Die Gemische waren außerdem mit Metanitroanilin titriert worden. Die Berechnung der unter „gefunden" verzeichneten Werte geschah auf Grund der oben gegebenen Gleichung.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, daß für das Gebiet der angegebenen Konzentration von 80—100% die Übereinstimmung ausgezeichnet ist. Es empfiehlt sich stets, für die Bestimmung von Gemischen unbekannten Gehaltes nacheinander Eichkurven für beschränkte, aufeinanderfolgende Konzentrationsgebiete aufzustellen und dann jeweils die entsprechende Kurve zur Bestimmung heranzuziehen.

Versuch Nr.	Temperaturanstieg korrigiert ^{0}C	Prozentgehalt des Gemisches		
		calorimetrisch gefunden	eingewogen	titriert mit Nitroanilin
1	7,154	93,90	93,90	93,96
2	7,340	96,30	96,20	96,30
3	7,460	98,00	97,80	97,80
4	7,640	100,00	99,87	99,90
5	6,945	91,20	91,20	91,15
6	6,700	88,05	88,20	88,15
7	6,510	85,50	85,50	85,50
8	6,350	83,50	83,60	83,65
9	3,250	44,00	44,70	44,70

Zur Titration von Gemischen mit anderen Komponenten als Essigsäure, z. B. organischen Lösungsmitteln, oder von durch Homologe des Anhydrids verunreinigten Gemischen benutzt man eine Eichkurve, die unmittelbar auf Anhydridmengen eingerichtet ist. Die Umrechnung auf den Prozentgehalt erfolgt dann unter Berücksichtigung der Einwage, bezw. des spezifischen Gewichtes der Probe. Ähnlich kann der Anhydridgehalt des bei der katalytischen Spaltung anfallenden Essigsäureanhydrids bestimmt werden. Für die Anhydridmenge in Abhängigkeit von T gilt die Beziehung:

$$m = \frac{102 \cdot W}{Q} (T + T_0).$$

b) Für schwefelsäurehaltiges Essigsäureanhydrid.

Es wurde nun noch versucht, die Methode auch auf die Bestimmung katalysatorhaltiger Acetylierungsgemische auszudehnen. Als Katalysator kommt hierbei vorwiegend Schwefelsäure in Betracht, die in Form von Acetylsulfat und Sulfoessigsäure im Gemisch vorhanden ist.

Acetylsulfat besitzt eine beträchtliche Verseifungswärme, sodaß die Bestimmung des Essigsäureanhydrids in seiner Gegenwart nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann. Nach O. Stillich[1]) u. a. lagert sich beim Erwärmen auf mehr als 60° die Acetylschwefelsäure in kurzer Zeit vollständig in Sulfoessigsäure um.

Die Bestimmung der Acetylschwefelsäure in Acetylierungsgemischen gestaltet sich demnach wie folgt:

10 *g* des Gemisches werden nach der Vorschrift auf S. 149 in der Apparatur verseift; dann wird der Temperaturanstieg T_1 bestimmt. Ebenso werden 10 *g* des betreffenden Gemisches bei 60° auf dem Wasserbad erwärmt, bis 1 Tropfen des Gemisches keine Bariumsulfatfällung mehr zeigt. Die nachfolgende Verseifung dieses Gemisches ergibt T_2. Die Differenz $T_1 - T_2$ entspricht dann der vorhandenen Menge Acetylsulfat und wird in Prozent Schwefelsäure ausgedrückt. Die Umrechnung der Temperaturdifferenz auf *g* Schwefelsäure erfolgt an Hand einer Eichkurve, die analog der Bestimmung von Essigsäureanhydrid für geringe Konzentrationen an Schwefelsäure, wie sie in Acetylierungsgemischen vorkommen, empirisch festgelegt ist.

In der Tabelle (S. 152) sind einige Versuche wiedergegeben; die Bestimmung der Schwefelsäure geschah außerdem durch Fällung als Bariumsulfat.

Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen den calorimetrisch gefundenen und den gravimetrisch bestimmten Werten gut.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3115 (1903).

Den Gehalt an Essigsäureanhydrid in den Acetylierungsgemischen bestimmt man aus der Temperatursteigerung bei der Verseifung derjenigen Probe, bei der durch Erhitzen auf 60° die Acetylschwefelsäure in Sulfoessigsäure übergeführt worden war.

Versuch Nr.	Temperatur-differenz °C	$g\ H_2SO_4/10\ ccm$ Gemisch		
		calorimetrisch	als Barium-sulfat	eingewogen
1	0,240	0,345	0,345	0,3457
2	0,365	0,525	0,525	0,5252
3	0,500	0,715	0,712	0,7190
4	0,738	1,052	1,054	1,0570

Außer in der Genauigkeit und der geringen Versuchsdauer liegt der Vorteil der angegebenen Methode in der Wiederverwendbarkeit der anfallenden Verseifungslösung. Durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Salzsäure kann diese Lösung immer wieder zur Analyse verwendet werden, vorausgesetzt, daß sich keine Verunreinigungen anreichern, welche die spezifischen Wärmen wesentlich verändern.

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue calorimetrische Methode zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid in seinen Gemischen mit Essigsäure, organischen Lösungsmitteln sowie in Acetylierungsgemischen mitgeteilt.

Die Methode ist genau und rasch; sie erfordert überdies nur einen geringen Aufwand von Reagenzien. Sie ist deshalb für Serienbestimmungen vorzüglich geeignet.

Die quantitative Bestimmung des Bleis mit Pikrolonsäure.

Von

Friedrich Hecht, Wilhelm Reich-Rohrwig und **Hermann Brantner.**

Aus dem analytischen Laboratorium der Universität Wien[1]).

[Eingegangen am 28. August 1933.]

In einer früheren Arbeit des einen von uns gemeinsam mit R. Dworzak[2]) wurde gezeigt, daß die Pikrolonsäure ein geeignetes Reagens zur Makro- und Mikrobestimmung des Calciums darstellt. Die dort gewonnenen Ergebnisse wurden z. T. in einer Arbeit von P. L. Robinson

[1]) Dem Vorstand des analytischen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Adolf Franke, danken wir für sein warmes Interesse und seine stete Förderung ergebenst und aufrichtigst.

[2]) R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig, diese Ztschrft. **86**, 98 (1931).

und W. E. Scott[1]) über die Pikrolonate der alkalischen Erden bestätigt. Da unter den seinerzeit von J. Kisser[2]) als schwerlöslich bezeichneten Metallsalzen der Pikrolonsäure, [1-p-Nitrophenyl-3-Methyl-4-Nitropyrazolon-(5)], $C_{10}H_8N_4O_5$ unter anderen sich auch das als besonders schwer löslich genannte Bleisalz befindet, schien es uns aussichtsreich, diese beim Calcium inzwischen bewährte Fällungsform[3]) auch in ihrer Anwendbarkeit auf das Blei zu untersuchen. Es war zu erwarten, daß ihre sämtlichen Vorteile (gutes Krystallisationsvermögen, kleiner Umrechnungsfaktor, Gewichtskonstanz und infolgedessen besondere Eignung sowohl für Makrobestimmungen kleiner Mengen, als auch für die Mikrobestimmung) auch beim Blei in Erscheinung treten würden.

Auch zum qualitativen Nachweis von sehr kleinen Mengen Blei, wenn es sich allein in Lösung befindet, eignet sich die Pikrolonsäure vorzüglich, da noch 0,004 *mg* Pb in 20 *ccm* 0,005 n-Pikrolonsäurelösung nach 20 Min. eine gut wahrnehmbare Trübung ergeben[4]), die beim Schütteln charakteristische, seidige Schlieren bildet[5]). Der Niederschlag ist hellgrüngelb und krystallisiert in feinen Nadeln.

1. Zusammensetzung des Bleipikrolats[6]).

Nach der Formel des lufttrockenen Calciumpikrolats

$$Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 8\,H_2O$$

konnten wir vermuten, daß das Bleipikrolat die Zusammensetzung

$$Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot x\,H_2O$$

haben würde. Um uns zunächst einigermaßen darüber zu unterrichten, machten wir einige — wenig zeitraubende — Mikrobestimmungen mit Einwagen von Plumbum nitricum purum (Merck) bekannten Bleigehaltes, sowie von Plumbum aceticum („Kahlbaum" zur Analyse „mit Garantieschein"). Die Salze wurden in Jenaer Mikrofilterbechern in Wasser gelöst und teils in der Kälte, teils bei Siedehitze tropfenweise mit 0,01 n-Pikrolonsäurelösung[7]) in zwei- bis vierfachem stöchiometrischen Überschuß gefällt; hierauf wurde der entstandene, sehr voluminöse Niederschlag

[1]) Diese Ztschrft. **88**, 417 (1932).

[2]) Mikrochemie **1**, 25 (1923); vergl. diese Ztschrft. **86**, 99 (1931).

[3]) Fr. Hecht, Mikrochemie **10**, 45 (1931), **12**, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141, 142 (1933). F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1933).

[4]) J. Kisser (a. a. O.) gibt die Empfindlichkeitsgrenze mit 0,008 *mg* Pb an.

[5]) Mit Schwefelwasserstoff geben erst 0,05 *mg* Blei in 20 *ccm* eine deutlich erkennbare Bräunung und 0,025 *mg* Blei sind in dieser Verdünnung nicht mehr zu erkennen.

[6]) Wie in der zitierten Arbeit von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig für das Calcium vorgeschlagen wurde, verwenden wir auch an Stelle des Ausdrucks „Bleipikrolonat" die abgekürzte Bezeichnung „Bleipikrolat".

[7]) 2,64 *g* Pikrolonsäure gelöst im Liter (R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig, a. a. O.).

längere Zeit im Eisschrank absitzen gelassen, durch Absaugen abfiltriert, mit wechselnden Mengen eiskalten Wassers gewaschen und schließlich 1—2 Stunden bei 105—110° lang getrocknet. Die erhaltenen Prozentgehalte waren (angewendetes Blei bezogen auf ausgewogenes Bleipikrolat):

27,48% } im Mittel 27,25%
26,51
27,61
27,75 } Im Filtrat war mit Schwefelwasserstoff keine
27,15 oder so gut wie keine Verfärbung wahrzunehmen.
27,02

Diese Faktoren entsprechen Krystallwassergehalten von etwa ½—2½ Molen, wie folgende Aufstellung zeigt:

	½ aq	1 aq	1½ aq	2 aq	2½ aq
% Pb	27,91	27,58	27,25	26,93	26,61

Zwecks Aufklärung des wahren Sachverhaltes stellten wir uns 4 Präparate von Bleipikrolat (aus dem erwähnten Bleiacetat) her, und zwar:

Nr. I wurde mit einem großen Überschuß an Pikrolonsäure gefällt, mit heißem Wasser gewaschen und 24 Stunden bei Zimmertemperatur im Vakuum ohne Trockenmittel belassen.

Nr. II wurde mit der 1½fachen stöchiometrischen Menge Pikrolonsäure gefällt, mit heißem Wasser gewaschen und bei Zimmertemperatur durch 8 Stunden langes Durchsaugen von staubfreier Luft[1]) getrocknet.

Nr. III wurde mit der stöchiometrischen Menge Pikrolonsäure gefällt, mit 20° warmem Wasser gewaschen (zur Vermeidung etwaiger Hydrolyse) und wie Nr. II getrocknet.

Nr. IV wurde wie Nr. I gefällt und gewaschen und wie Nr. II getrocknet.

Aus den Filtraten von Nr. I, II, III und IV krystallisierte beim Erkalten Bleipikrolat aus.

Da die Pikrolonsäure im Bleipikrolat weder von starker Salpetersäure, noch von Königswasser oder Wasserstoffsuperoxyd vollständig zerstörbar war, suchten wir nach einem anderen starken Oxydationsmittel, das beim Verdampfen keinen Rückstand gibt, und fanden, daß Bleipikrolat von Perchlorsäure zersetzt wird und auf diese Weise verlustlos mit Schwefelsäure abgeraucht werden kann.

Es wurden daher Einwagen von Bleipikrolat mit je 10 *ccm* 70%iger Perchlorsäure p. a. (Merck) im bedeckten Becherglas auf dem Sandbad erhitzt, bis die lebhafte Reaktion unter Chlorentwicklung beendet war. Sodann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand, der sich zumeist

[1]) R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig (a. a. O.); siehe die dort angegebene Vorrichtung.

vollkommen klar in Wasser löste, mit je etwa 2 *ccm* Wasser, Perchlorsäure und konzentrierter Schwefelsäure (p. a. für „forensische Zwecke") aufgenommen, bis zum Entweichen von Schwefeltrioxyddämpfen auf dem Sandbad eingedampft, mit Wasser, Schwefelsäure und Alkohol aufgenommen und nach dem Absitzen durch einen Porzellansintertiegel filtriert. Das Blei wurde wie üblich als Sulfat bestimmt. Wir erhielten folgende Prozentgehalte an Blei:

Tabelle I.

Einwage (Bleipikrolat) *g*	Auswage (Bleisulfat) *g*	Bleigehalt %	Mittlerer Bleigehalt %
Nr. I:			
0,1897	0,0750	27,01	27,01
Nr. II:			
a) 0,3418	0,1360	27,18	27,17
b) 0,4491	0,1785	27,15	
Nr. III:			
a) 0,3619	0,1448	27,33	27,30
b) 0,4416	0,1763	27,27	
Nr. IV:			
a) 0,6606	0,2650	27,41	27,41
b) 0,5450	0,2186	27,40	

In der gleichen Weise wurden später zwei Präparate A und B analysiert, welche von Makrobestimmungen von Blei als Pikrolat herstammten. A war die homogene Mischung des bei 110° getrockneten Bleipikrolats von zwei Bestimmungen, während das Präparat B von der Auswage einer einzelnen Bestimmung herrührte und ebenfalls bei 110° zur Gewichtskonstanz gebracht worden war. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Einwage (Bleipikrolat) *g*	Auswage (Bleisulfat) *g*	Bleigehalt %	Mittlerer Bleigehalt %
A:			
a) 0,3895	0,1554	27,26	27,24
b) 0,3651	0,1454	27,21	
B:			
0,5962	0,2380	27,27	27,27

Das Mittel aus sämtlichen Werten der Kolonne „Mittlerer Bleigehalt" beider Tabellen ist 27,233%, während der theoretische Faktor bei 1½ aq 27,249% Blei beträgt.

Auf Grund dieser Bestimmungen halten wir die Annahme der Formel $Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\ H_2O$ für berechtigt. Daß der bei den früher angeführten sechs orientierenden Mikrobestimmungen erhaltene Mittelwert genau mit dem theoretischen Faktor für $Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\ H_2O$ übereinstimmt, mag wohl einem Zufall zuzuschreiben sein.

Wir versuchten ferner durch Entwässern der Präparate I, II, III, IV, A und C[1]) deren Krystallwassergehalt direkt zu ermitteln. Dabei zeigte sich folgendes: Der theoretische Gehalt von 1 aq entspricht 2,40% H_2O, während er bei $1\frac{1}{2}$ aq 3,65% H_2O betragen soll. Durch mehrstündiges Trocknen unter gewöhnlichem Druck bei 105° und Erkaltenlassen über Chlorcalcium gab das luft- oder vakuumtrockene Produkt ganz geringe Mengen (0,08 bezw. 0,23%) Feuchtigkeit ab, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß es nicht vollkommen trocken war, demnach etwas mehr Wasser enthielt als chemisch gebunden ist. Nach 2—3 Stunden in der Trockenpistole, also im Vakuum, war bei Anwendung von Phosphorpentoxyd als Trockenmittel bis zu etwa 110° eine Gewichtsabnahme von 1,1—1,2% festzustellen, was einem Verlust von etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entspricht. Dieses wird beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen. Zwischen 110° und 195° verlor das Bleipikrolat unter denselben Bedingungen 2,22%, 2,43%, 2,57%, 2,58% und 2,48% an Gewicht. Diese Zahlen entsprechen etwa 1 Molekül Krystallwasser. Das derart getrocknete Produkt ändert die Farbe kaum und nimmt an der Luft sein ursprüngliches Gewicht nicht mehr vollständig an.

Wurde die Substanz in der Trockenpistole einige Stunden auf 205° erhitzt, so trat deutliche Verfärbung unter Abgabe eines gelben Sublimats ein. Der Gewichtsverlust betrug 4,12%.

Es scheint demnach — ähnlich wie beim Calcium — der letzte Rest des Krystallwassers nur sehr schwer entfernbar zu sein. Auch die nur teilweise Wiederaufnahme des durch Trocknung entfernten Wassers an der Luft findet beim Calcium ein Analogon. Die für den Bleigehalt des Bleipikrolats erhaltenen Analysenwerte, auf Grund deren der Faktor für $1\frac{1}{2}$ aq als richtig betrachtet wurde, sprechen jedoch zwingend für die Annahme dieses Krystallwassergehaltes. Infolgedessen wurde allen Bleibestimmungen nach der Pikrolatmethode der Faktor 0,27249 zugrunde gelegt. Er erwies sich auch bei den Testanalysen als zutreffend.

II. Löslichkeit des Bleipikrolats.

Um über die Löslichkeiten unter verschiedenen Bedingungen exakte Vorstellungen zu gewinnen, war eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen notwendig, welche alle in der folgenden Weise ausgeführt wurden:

[1]) Homogene Mischung aus den Niederschlägen von fünf Makrobestimmungen.

Überschüssiges Bleipikrolat wurde in einer geschlossenen Rührvorrichtung mit Thermometer mit ungefähr 500 *ccm* Lösungsmittel 4 bis 6 Stunden lang gerührt. Dann wurde rasch durch ein trockenes Filter gegossen. Für jede Bestimmung wurden 200 *ccm* (in Nr. II der untenstehenden Tabelle nur 100 *ccm*) der Lösung im Becherglas zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zuerst mit 2 *ccm* 70%iger Perchlorsäure, dann mit je 10 Tropfen Wasser, Perchlorsäure und Schwefelsäure p. a., wie bei den Gehaltsbestimmungen des Bleipikrolats beschrieben wurde, abgeraucht. Die geringe Menge des zurückbleibenden Bleisulfats wurde mit Wasser in einen auf der Mikrowaage gewogenen Platintiegel gespült, die Lösung mit 2 Tropfen Schwefelsäure eingedampft und zur Trockne abgeraucht. Der bei 600° geglühte Rückstand wurde in diesem Platintiegel auf der Mikrowaage als Bleisulfat gewogen[1]). Dabei ergaben sich folgende Löslichkeiten:

Tabelle III.

Lösungsmittel	Auswage *mg* $PbSO_4$	Löslichkeit *mg* Pb/*l*	Mittelwert der Löslichkeit *mg*
I. Wasser (0°)	2,287	7,18	$7,0_0$
	2,190	6,83	
II. Wasser (14°) [nur 100 *ccm*	1,680	10,18	
angewendet]	1,651	9,97	$9,5_6$
	1,437	8,54	
III. 0,005 n-Pikrolonsäure-	2,792	5,84	$5,4_2$
lösung (0°)	2,542	4,99	
IV. 0,1 n-Essigsäure (0°) . . .	2,662	8,44	$8,5_1$
	2,695	8,58	
V. 0,1 n-Salpetersäure (0°) .	3,041	9,74	$9,7_4$
	3,038	9,74	

Wegen der bekannten Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße[2]) stellen diese Zahlen jedenfalls Maximallöslichkeiten dar. Zur Feststellung der Löslichkeit unter den Bedingungen einer analytischen Bestimmung wurde bei zwei Pikrolatfällungen der Niederschlag mit je 20 *ccm* Wasser von etwa 14° C in zehn Portionen von etwa je 2 *ccm* gewaschen. Die erhaltenen Auswagen an Bleisulfat waren: 0,374 *mg* und

[1]) Im Blindversuch ergaben die entsprechenden Mengen, d. s. 2,35 *ccm* Perchlorsäure, 0,40 *ccm* Schwefelsäure und 100 *ccm* 0,01 n-Pikrolonsäurelösung nach dem Abrauchen und Glühen des Rückstandes im Platintiegel bei 600° 1,08 *mg* Rückstand; 2,35 *ccm* Perchlorsäure und 0,40 *ccm* Schwefelsäure allein auf die gleiche Weise behandelt, gaben 0,19 *mg* Rückstand. Der erstere Wert wurde für die unter III angeführten Bestimmungen, der letztere für die unter I, II, IV und V angeführten Bestimmungen zur Korrektur verwendet.

[2]) Z. B. H. Töpelmann, Journ. f. prakt. Chem. 121, 333 (1929).

0,393 *mg*[1]), entsprechend 6,29 und 6,93 *mg* (im Mittel 6,61 *mg*) Pb/*l*, also nur etwa 70% der Löslichkeit nach 4stündigem Rühren. Verwendet man zum Waschen eiskaltes Wasser, so braucht demnach nur mit einer sehr geringen in Lösung gehenden Menge des Niederschlags gerechnet zu werden.

III. Fällungsvorschrift.

Die 0,01 n-Pikrolonsäurelösung (2,64 *g* im Liter) als Fällungsreagens wurde genau nach der von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig (a.a.O.) angegebenen Vorschrift bereitet. Nach verschiedenen Versuchen fanden wir folgende Fällungsvorschrift als die beste:

Die Bleinitratlösung[2]) soll keine überschüssige Salpetersäure enthalten und gegen Lackmus neutral reagieren, ferner keine oder nur möglichst wenig Alkali- und Ammoniumsalze enthalten und für 0,1 *g* Blei etwa 50 *ccm* betragen. Sie wird in einem Becherglas zum beginnenden Sieden erhitzt, und tropfenweise unter ständigem Umrühren mit der für die Fällung erforderlichen Menge 0,01 n-Pikrolonsäurelösung versetzt, d. i. für 0,1 *g* Blei mit 100 *ccm*. Sodann fügt man noch die Hälfte der bereits angewendeten Menge an Pikrolonsäurelösung in einem Guß hinzu. Man läßt bis zum vollkommenen Erkalten im Eisschrank stehen, filtriert unter anfangs vorsichtigem Saugen durch einen Sintertiegel, spült unter Anwendung einer Gummifahne mit möglichst wenig eiskaltem Wasser nach und wäscht mit diesem den Niederschlag, bis das Filtrat farblos erscheint, was meist schon nach Anwendung von 30—50 *ccm* Wasser der Fall ist. Man bringt im Trockenschrank bei 130°—140° zur Gewichtskonstanz, welche bei kleineren Niederschlagsmengen nach 1 Stunde, bei größeren nach 1½ Stunden erreicht ist.

IV. Beleganalysen.

Nach der angeführten Vorschrift führten wir eine Reihe von Testanalysen mit schwach salpetersauren, gestellten Bleinitrat-, bezw. Bleiacetatlösungen aus, die vor der Fällung zur Trockne verdampft, bezw. mit Salpetersäure abgeraucht wurden. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser aufgenommen und das Blei nach obiger Vorschrift bestimmt.

Wie beim Calcium, so ist auch beim Blei die relativ große Genauigkeit beachtenswert, mit welcher noch sehr geringe Mengen Blei nach dem Makroverfahren bestimmt werden können.

---

[1]) Von diesen Auswagen ist wie in Tabelle III (S. 157) der in Fußnote 1 angeführte Rückstand 0,19 *mg* in Abzug zu bringen.

[2]) Unsere Versuchslösung war nach der Sulfatmethode sorgfältig gestellt worden.

Tabelle IV.

Nr.	Auswage g $Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$	Daraus berechnet Pb g	Angewendet Pb g	Differenz g
1	0,7384	0,2012	0,2015	— 0,0003
2	0,6040	0,1646	0,1649	— 0,0003
3	0,3575	0,0974	0,0977	— 0,0003
4	0,2598	0,0708	0,0708	± 0,0000
5	0,1997	0,0544	0,0544	± 0,0000
6	0,1429	0,0389	0,0391	— 0,0002
7	0,0722	0,0196	0,0195	+ 0,0001
8	0,0498	0,0136	0,0135	+ 0,0001
9	0,0362	0,0098	0,0099	— 0,0001
10	0,0188	0,0052	0,0051	+ 0,0001

V. Mikrobestimmungen.

Auf Grund der schon erwähnten Vorzüge (siehe Seite 153!) der neuen Fällungs- und Wägungsform war zu erwarten, daß sich die Methode zu einem exakten Mikroverfahren besonders eignen und als solches ausbilden lassen würde.

Zunächst untersuchten wir die Möglichkeit, mit Hilfe genauer Einwagen (Mikrowägung) von Plumbum aceticum („Kahlbaum" zur Analyse „mit Garantieschein") exakte Resultate zu erhalten. Dieses Präparat ergab als Mittel aus neun gut übereinstimmenden Analysen nach verschiedenen Methoden (Makrobestimmung als Sulfat, Makro- und Mikrorückstandsbestimmung durch Abrauchen mit reinster Schwefelsäure) einen Bleigehalt von 54,70% gegenüber dem theoretisch zu erwartenden Wert 54,63%. Da der höchste erhaltene Wert 54,84%[1]), der tiefste 54,54%[2]) betrug, war zu erkennen, daß der Einfluß einer etwaigen Verwitterung der Krystalle kein allzu großer sein konnte.

Die in einem Jenaer Mikrofilterbecher vorgenommenen Einwagen von Bleiacetat wurden in diesem in einigen Tropfen Wasser und 2 bis 3 Tropfen Salpetersäure gelöst (Capillarpipette! 1 Tropfen = etwa 0,025 *ccm*); hierauf wurde die Lösung unter Übersaugen von staubfreier Luft bei 85° im Trockenschrank verdampft, was meistens in etwa 20 Minuten eingetreten war. Zur Ausführung dieser Operation verwendeten wir ein Schliffglas mit eingeschmolzenem Tubus und Staubfilter (letzteres mit Jenaer Glasfrittenmasse). Der Filterbecher wird — wie aus Abb. 21 (S. 160) ersichtlich ist — mittels eines Korkstopfens im Tubus befestigt. Durch das Einschmelzen des Staubfilters wird die Verunreinigung der

[1]) Mikrorückstandsbestimmung.
[2]) Makrosulfatbestimmung.

Lösung mit Kork- oder Gummiteilchen verhindert, welche bei der bisher üblichen Befestigung des Staubfilters mittels eines Kork- oder Gummistopfens im Tubus des Filterbechers leicht eintreten konnte. Der Glasdeckel der Vorrichtung ist wie bei allen Glasgeräten für mikroanalytische Zwecke aufgeschliffen.

Der Eindampfrückstand wurde in 0,5—1 *ccm* Wasser gelöst und die Fällung in folgender Weise vorgenommen:

Der Inhalt des Filterbechers wird auf einer elektrischen Heizplatte bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Man setzt dann den Filterbecher in den Tubus eines siedenden Mikrowasserbades nach W. Reich-Rohrwig[1]), worauf man aus einer Capillarpipette tropfenweise absolut klare, gegebenenfalls filtrierte 0,01 n-Pikrolonsäurelösung zufügt und nach je 5 Tropfen vorsichtig umschüttelt. Es muß darauf geachtet werden, daß von dem Reagens nichts an der Tubusinnenwand des Fällungsgefäßes

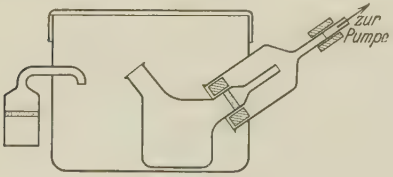


Abb. 21.

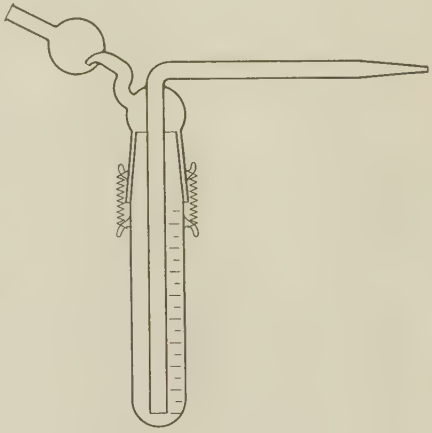


Abb. 22.

eintrocknet. Hat man auf 1 *mg* Blei etwa 30 Tropfen Fällungsmittel zugesetzt, so fügt man noch 15 Tropfen Reagens auf 1 *mg* Blei auf einmal zu und beläßt noch 5 Minuten unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbad, worauf man 20—30 Minuten im Eisschrank erkalten läßt. Der Niederschlag setzt sich im allgemeinen nicht völlig klar ab; eine geringe Trübung bleibt meist bestehen, doch ist diese anstandslos filtrierbar. Man saugt anfangs bei geringem, später bei stärkerem Unterdruck ab und wäscht mit insgesamt 1,5 *ccm* eiskaltem Wasser für je 1 *mg* Blei (auf 2—4mal verteilt), indem man in geeigneter Weise umschwenkt. Dazu eignet sich vorzüglich eine „Mikrospritzflasche" (Abb. 22), in welcher kleine Flüssigkeitsmengen (von ½—10 *ccm*) während des Waschvorganges direkt abgelesen und rasch erwärmt oder abgekühlt werden können. Die rechtwinkelige Biegung des Ausflußrohres ermöglicht ein Spritzen schräg nach aufwärts, was das gründliche Bespülen der schräg liegenden Innen-

[1]) Mikrochemie **12**, 189 (1932).

wand des Filterbechers in seiner Lage während des Filtrierens wesentlich erleichtert. Bei Mengen unter 1 *mg* Blei soll nicht mit weniger als 1,5 *ccm* Wasser gewaschen werden. Man trocknet etwa $^3/_4$ Stunden lang bei 130° im Trockenschrank, wobei die Trocknungszeit durch Hindurchsaugen von staubfreier Luft unter Verwendung der oben beschriebenen Vorrichtung (Abb. 21, S. 160) bedeutend abgekürzt werden kann.

Um den Einfluß der Verwitterung der Bleiacetatkrystalle auszuschalten, schlugen wir überdies noch den Weg ein, den R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig (a. a. O.) in ihrer Arbeit angeben: Abwägen kleiner Mengen der durch Makroanalyse genau gestellten Bleiacetatlösung. Die Dichte der mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von Plumbum aceticum („Kahlbaum" zur Analyse „mit Garantieschein") wurde bei 18° C bestimmt: $D_{18°}^{18°} = 1{,}00349$. Durch Stellung nach der Sulfatmethode (Makroverfahren) ergab sich ein genauer Bleigehalt von 1,036 *mg* Pb je 1 *ccm* oder $1{,}032_4$ *mg* Pb je 1 *g* der Lösung. Das Einwägen der Lösung in die Filterbecher erfolgte genau in der von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig (a. a. O.) beschriebenen Weise: Den Filterbecher beschickt man mit einigen Tropfen Wasser, verschließt seine beiden Öffnungen mit am Ende verdickten Glasstäbchen und beläßt ihn einige Minuten in der Waage. Nach der Wägung auf der Makrowaage wird die gewünschte Anzahl *ccm* der Bleilösung mit einer Capillarpipette nach Lüftung des Tubusverschlusses in den Becher gebracht und dieser möglichst rasch wieder gewogen. Nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure (Eindampfen!) wurden diese Bestimmungen genau so durchgeführt wie die Mikrotestanalysen unter Verwendung von festem Bleiacetat. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen. Zu Nr. 3, 8, 9, 10, 11, 12 und 13 wurde festes Bleiacetat, zu den übrigen Bleiacetatlösung verwendet.

Tabelle V.

Nr.	Auswage Bleipikrolat *mg*	Daraus berechnet Pb *mg*	Angewendet Pb *mg*	Differenz *mg*
1	16,655	4,538	4,528	+ 0,010
2	13,672	3,725	3,717	+ 0,008
3	12,945	3,527	3,522	+ 0,005
4	10,748	2,929	2,926	+ 0,003
5	10,071	2,744	2,749	— 0,005
6	9,259	2,523	2,515	+ 0,008
7	7,151	1,949	1,948	+ 0,001
8	5,996	1,634	1,636	— 0,002

Nr.	Auswage Bleipikrolat *mg*	Daraus berechnet Pb *mg*	Angewendet Pb *mg*	Differenz *mg*
9	5,388	1,468	1,474	— 0,006
10	5,372	1,464	1,461	+ 0,003
11	3,675	1,001	0,995	+ 0,006
12	2,670	0,728	0,722	+ 0,006
13	1,108	0,302	0,304	— 0,002
14	0,455	0,124	0,125	— 0,001

VI. Mikrobestimmung des Bleis neben Platin.

Versuche über eine quantitative Mikrobleielektrolyse[1]) ließen es uns möglich erscheinen, das nach dieser Methode abgeschiedene Blei nach Auflösen des Bleisuperoxyds in Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd als Bleipikrolat zu bestimmen. Bei dieser sowie bei anderen mikroanalytischen Lösungsoperationen gehen zuweilen geringe Mengen Platin aus den verwendeten Platingefäßen in Lösung; daher wurde der Versuch unternommen, Blei neben kleinen Mengen Platin als Bleipikrolat nach dem Mikroverfahren zu bestimmen.

10 *ccm* einer Lösung, welche 20 *mg* analysenreines Platin enthielten, wurden mit 10 *ccm* 0,01 n-Pikrolonsäurelösung versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Nach 24 Stunden war nicht die geringste Trübung bemerkbar. Nun wurden Einwagen der zu den Mikrotestbestimmungen verwendeten Bleiacetatlösung in der beschriebenen Weise zur Trockne verdampft und mit wechselnden Mengen der Platinchloridlösung aufgenommen; die Fällung des Bleis wurde nach dem oben beschriebenen Mikroverfahren durchgeführt.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuchsreihe:

Tabelle VI.

Nr.	Auswage Bleipikrolat *mg*	Daraus berechnet Pb *mg*	Angewendet Pb *mg*	Differenz *mg*	Verhältnis Pb : Pt etwa
1	7,272	1,982	1,977	+ 0,005	10 : 1
2	7,082	1,930	1,924	+ 0,006	1 : 1
3	7,588	2,069	2,061	+ 0,008	1 : 1
4	7,845	2,138	2,137	+ 0,001	1 : 2
5	7,597	2,070	2,059	+ 0,011	1 : 5
6	7,764	2,116	2,088	+ 0,028	1 : 10

[1]) H. Brantner und Fr. Hecht, Mikrochemie **14**, 30 (1933).

Es zeigt sich also, daß das Blei neben einem nicht allzu großen Überschuß von Platin (äußerste Grenze 1:5) nach der Pikrolatmethode anstandslos bestimmt werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird nach dem Vorbild der Calciumbestimmung eine neuartige Methode zur Bestimmung des Bleis mittels Pikrolonsäure gegeben.

Die neue Wägungsform zeichnet sich vor allem durch den niedrigen Bleigehalt (27,25%) und die leichte Auswaschbarkeit infolge des guten Krystallisationsvermögens aus, sowie durch die kurze Zeit, in der die Bestimmung durchgeführt werden kann. Die beschriebene Methode gestattet noch die Bestimmung sehr kleiner Mengen nach dem Makroverfahren mit erheblicher Genauigkeit. Sie eignet sich auch vorzüglich für Mikrobestimmungen, und zwar nicht nur wegen ihrer Exaktheit, sondern auch wegen der Möglichkeit der Anwendung der so zweckmäßigen Arbeitsweise mit Mikrofilterbechern. Außerdem gestattet sie die Trennung des Bleis von kleinen Mengen Platin, wie sie im Verlauf einer gravimetrischen Mikromineralanalyse als Verunreinigung aus den verwendeten Platintiegeln und Platinsaugfiltern auftreten können.

Geräte zum Arbeiten mit wasserempfindlichen Substanzen.

Von

H. Grubitsch und **N. Skalla.**

Institut für analytische Chemie und allgemeine und anorganische chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

Vorstand: Prof. Dr. G. Jantsch.

[Eingegangen am 19. September 1933.]

Bekanntlich ist die vorzeitige Zersetzung von wasserempfindlichen Substanzen beim Einbringen derselben in eine gasvolumetrische Zersetzungsapparatur eine erhebliche Fehlerquelle. Im Verlauf unserer Arbeiten mit den extrem wasserempfindlichen Dihalogeniden des Samariums und Europiums sowie bei Arbeiten mit Carbiden wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, ein Wägegläschen in einer geschlossenen Apparatur zu öffnen, ohne es zu zertrümmern. Eine weitere Bedingung war, daß sich beim Öffnen des Wägegläschens keine Druckänderung im gesamten System ergibt, bezw. daß sich diese Vorrichtung auch zum Arbeiten im Vakuum eignet.

Da diese Anordnung infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit von Interesse sein dürfte, geben wir an Hand der Abb. 23, S. 164 eine kurze Beschreibung derselben.

Das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Wägegläschen hat einen Glaswulst in Form eines Schraubenganges aufgeschmolzen. Der

Deckel des Wägegläschens ist als Schliffkappe ausgebildet und hängt mittels eines angeschmolzenen, mit einer capillaren Bohrung versehenen T-Stückes unverdrehbar in einer Aufhängevorrichtung, die von einem hochvakuumdichten Schliffstopfen getragen wird. Die capillare Bohrung des T-Trägers dient zum Druckausgleich, bezw. Evakuieren und nachherigen Füllen des ganzen Zersetzungsapparates mit einem beliebigen Gas. Beim Einwägen ist ein Zutritt von Feuchtigkeit durch die Capillaren nicht zu befürchten. Der auf das Wägeglas aufgeschmolzene Schraubengang führt nicht ganz um dasselbe herum. Dadurch läßt sich dasselbe, an dem Schliffstopfen hängend, an einem, an der Wand des Gefäßes befindlichen Glasdorn vorbei, in das Gefäß einführen. Um ein vakuumdichtes Schließen des großen Schliffstopfens ohne Eindrehen zu erreichen, wird dieser vor dem Einsetzen etwas angewärmt und mit weichem Gummifett gefettet.

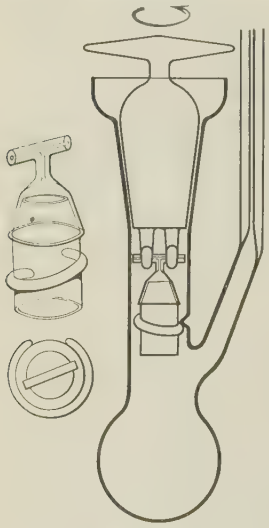


Abb. 23.

Ist nun alles zur Analyse fertig und soll das Wägeglas geöffnet werden, so wird der große Schliffstopfen derart gedreht, daß der Glasdorn von oben auf den Schraubengang des Wägegläschens drückt, wodurch dieses von der Kappe abgezogen wird und in den Reaktionsraum fällt. Diese Apparatur leistete zur Bestimmung des Reduktionswertes der extrem wasserempfindlichen Dihalogenide der seltenen Erden ausgezeichnete Dienste, wobei der entwickelte Wasserstoff gasvolumetrisch bestimmt wurde, ferner zur Zersetzung von Carbiden der seltenen Erden.

Zum Einwägen wasserempfindlicher Substanzen in Schiffchen und Einführen derselben in Verbrennungsrohre hat sich folgende Abänderung der sonst üblichen Wägeschweinchen bewährt:

Das Wägeschweinchen (Abb. 24) besitzt an beiden Enden je einen Schliffstopfen. Es hat einen etwas geringeren Durchmesser als das Ver-

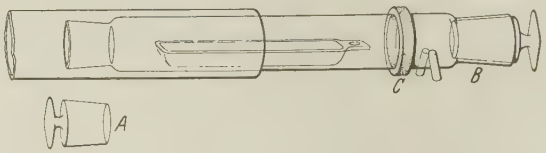


Abb. 24.

brennungsrohr, so daß es mit dem Schiffchen nach Öffnen des Schliffstopfens A in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden kann. Nun wird der Stopfen B geöffnet und das Schiffchen direkt in das Ver-

brennungsrohr eingeschoben. Dadurch wird die bei wasserempfindlichen Substanzen sehr unangenehme und zeitraubende Manipulation des Herausnehmens des Schiffchens aus dem Wägeschweinchen und Einführen desselben in das Verbrennungsrohr wesentlich abgekürzt. Bei einer sehr wasserempfindlichen Substanz kann man derselben einen trockenen Gasstrom durch das Verbrennungsrohr entgegenleiten. Ein dichter Abschluß zwischen Rohr und Wägeschweinchen wird durch leichtes Anpressen des sich an letzteren befindenden Gummiringes C an das Rohrende bewirkt. Eine Zersetzung, bezw. Wasseranziehung der Substanz wird hierdurch sicher vermieden. Diese kleine Verbesserung, die infolge ihrer Einfachheit sehr rasches Arbeiten gestattet, hat bei Kohlenstoffbestimmungen in Carbiden zur Erreichung genauer Werte wesentlich beigetragen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Forst.

Gewichtseichung. Die von Th. W. Richards[1]) empfohlene Methode zum Eichen von Gewichtssätzen hat F. C. Eaton[2]) kritisch nachgeprüft. Dabei ergab es sich, daß diese einfache Methode mit nur wenig Abänderungen zu gleichen Ergebnissen führt wie das von F. Kohlrausch[3]) empfohlene exakte Verfahren.

Im einzelnen wird folgende Verfahrensweise vorgeschlagen:

Man geht von einem Gewicht von 0,01 *g* aus, das als Standardgewicht des betreffenden Gewichtssatzes angenommen wird. Wenn (A) das wahre Gewicht eines beliebigen Gewichtsstückes, A dessen scheinbares Gewicht und [A] sowie [0,01] die entsprechenden Korrektionswerte für die wahren Massen dieser Gewichte bedeuten, läßt sich die Gleichung

$$(A) = [A] + 100\,A\,(0{,}01) - [0{,}01]$$

aufstellen.

Es wird jedoch zunächst für jedes Gewichtsstück ohne Berücksichtigung der wahren Masse des ersten 0,01 *g*-Gewichtes der jeweilige Korrektionswert festgestellt. Aus der ersten Gleichung folgt daraus die vereinfachte Beziehung

$$(A) = [A] - 100\,A\,[0{,}01].$$

Für die Eichung von Gewichten hat Ph. F. Weatherill[4]) eine neue Eichmethode mittels Transposition entwickelt. Diese besitzt

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 144 (1900); Ztschrft. f. physik. Chem. **33**, 605 (1900). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3261 (1932). — [3]) Lehrbuch der praktischen Physik, 11. Aufl., S. 62 (1910). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1938 (1930).

gegenüber dem älteren Verfahren nach Th. W. Richards[1]) den Vorzug etwa doppelter Genauigkeit, erübrigt einen Satz von Tara-Gewichten und kann schnell durchgeführt werden.

Wenn die Gewichte W_1 und W_2 verglichen werden sollen, werden sie auf die beiden Waagschalen einer empfindlichen Waage (W_1 links, W_2 rechts) aufgesetzt; der Nullpunkt der Waage wird notiert. Darauf vertauscht man die Gewichte und bestimmt das Zusatzgewicht d, das zum Erhalt eines gleichen Nullstandes erforderlich ist. Es gilt dann die Gleichung $W_2 - W_1 = d\,(l_2) \div (l_1 + l_2)$, in der l_1 und l_2 die Längen der Waagebalken bedeuten. Wenn d sehr klein ist, kann ohne wesentlichen Fehler $l_1 = l_2$ gesetzt werden, sodaß man $W_2 - W_1 = d/2$ erhält. d kann dabei positives oder negatives Vorzeichen besitzen. Die Methode zur Berechnung der Korrektionen bleibt die gleiche. H. Brückner.

Eine neue Analysendämpfungswaage mit Projektionsablesung haben die Sartorius-Werke[2]) Göttingen kürzlich beschrieben. Die Luftdämpfungscylinder sind bei derselben in dem Waagekasten unmittelbar unter dem Balken angeordnet. Die Ablesung des gedämpften Skalenausschlages erfolgt durch ein Mikroskop auf 0,1 *mg* genau. Daneben hat die Waage eine Einrichtung zur Projektion der Skala auf eine Mattscheibe, auf der sich 0,1—10 *mg* direkt ablesen lassen. Ein weiterer Vorteil dieser Ausführungsart besteht in einer zwangsläufigen Kupplung der Arretierung mit einem Lichtschalter, der eine Schwachstromlampe zur Beleuchtung der Skala automatisch ein- und ausschaltet. Das Auflegen der Ringgewichte von 10 *mg* bis 1 *g* erfolgt von außen durch Hebel.

H. Brückner.

Eine neue Methode zur Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität) und ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe, beschreibt Arno Müller[3]). Nach einer kurzen Kritik seiner bisherigen Methode[4]), bei der die Oberflächenspannung aus der Tropfenzahl eines ausfließenden Flüssigkeitsvolumens ermittelt wird, gibt der Verfasser einen Bericht über Verbesserungen derselben. Die äußere Anordnung wurde beibehalten, der Ausfluß des Tropfens aber an einer sauber geschliffenen, kreisförmigen Fläche von 6—8 *mm* Durchmesser bewerkstelligt. An dieser geht bei Verwendung einer engen Capillare das Abtropfen noch genauer vor sich. Die theoretische Auswertung wird heute mit Hilfe der folgenden Formel vorgenommen:

$$\text{Relative Tropfzahleinheit: } T_zE = \frac{T_z\,60}{V_{sec}}\,D_t$$

$$\text{Spezifischer Tropfzahlkoeffizient } T_zK = \frac{T_zE}{T_zE_{H_2O}},$$

wobei T_z die Tropfzahl der untersuchten Flüssigkeit, V_{sec} die Ausflußzeit in Sekunden und D_t die Dichte der untersuchten Flüssigkeit darstellt.

---

[1]) a. a. O. — [2]) Chem. Ztg. **56**, 811 (1932). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **134**, 158 (1932). — [4]) Chem. techn. Wochenschrft. 1921, S. 346.

Die eigentlich neue Methode benutzt die capillare Steigfähigkeit von Flüssigkeiten durch Beobachtung eines sich auf Papier ausbreitenden Tropfens als Kriterium. Dieselbe, in Abhängigkeit von der Zeit ausgewertet, ergibt charakteristische Kurven, die oft weitaus sinnfälliger das unterschiedliche Verhalten der Öle zum Ausdruck bringen. Der praktischen Ausführung dient das Capillaroskop. Eine Tropfcapillare nach dem Prinzip des Traubeschen Stalagmometers[1]) ist senkrecht so in ein Stativ gespannt, daß ihre Ausflußöffnung über der Mitte eines Rahmens liegt, in den das Capillarsystem, d. h. -papier eingelegt wird. Man läßt einen Tropfen fallen, legt das Papier ein, läßt einen Tropfen darauffallen (Fallhöhe 1—1,5 *cm*) und setzt mit dem Auftreffen die Stoppuhr in Gang. Sobald der zweite Tropfen hinzugekommen ist, dreht man den beweglichen Rahmen zur Seite und läßt die Flüssigkeit sich ganz einziehen. Ist dies geschehen, so wird das Papier, um übermäßige Verdunstung zu vermeiden, in eine Küvette eingestellt, die am Boden einige mit dem jeweiligen Öl getränkte Papierschnitzel enthält. Jetzt wird der Beleuchtungskasten vorbereitet, der so konstruiert ist, daß möglichst wenig Lampenwärme an die Auflagescheibe gelangt. Die Glühlampe wird nur beim Ablesen eingeschaltet. Zeigt die Stoppuhr 4 Minuten, so wird das Capillarpapier aufgelegt und mit einem Kreismesser bedeckt. Dieser erlaubt, das sich ausbreitende Tropfenbild an vier verschiedenen Stellen ohne Schwierigkeit schnell zu messen. Man liest von 5 zu 5 Minuten ab bis zu einer Gesamtzeit von 60 Minuten und einem Kreisdurchmesser von 7 *cm*. Die Durchmesser, in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen, ergeben die eingangs erwähnten, charakteristischen Kurven.

Die Methode hat vor der anderen den Vorteil, mit weitaus geringeren Mengen Untersuchungsmaterial auszukommen. Zur Berechnung des Grades der capillaren Ausdehnung F wird von den vier gleichzeitig gemachten Ablesungen das Mittel genommen und das Quadrat davon mit π multipliziert $F = r^2 \pi$. Dividiert man F durch F_{H_2O}, so kommt man zu Zahlen, die mit den T_zK-Werten vergleichbar sind und außerdem Schlüsse auf den Grad der Absorption durch die Faser zulassen.

W. Forst.

Über die verdünnte Perchlorsäure als Oxydationsmittel berichten A. Travers und Silice[2]). Zwischen verdünnter und konzentrierter Säure besteht ein wesentlicher Unterschied. Die Oxydationskraft wurde durch Überführung von Chromi-Ion in Chromat-Ion bestimmt. Eine 20%ige Säure oxydierte bei 260° in geschlossenem Gefäß 35 *mg* Chrom in 25 Minuten vollkommen, eine 5%ige ergab nur eine teilweise Oxydation. Bei gewöhnlichem Druck beginnt die Oxydation erst bei einem Verhältnis 65:100 (azeotropes Gemisch). Mit der konzentrierten 80%igen Säure beginnt unter Atmosphärendruck die Oxydation bei 130°. Allgemein steigt die Oxydationstemperatur mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 138 (1916). — [2]) Compt. rend. **195**, 709 (1932).

fallender Konzentration. Die Oxydation mit 65%iger Säure ist von Bedeutung für die Metallanalyse, denn sie erlaubt, Chromi-Ion in Chromat-Ion überzuführen, ohne Mangano-Ion anzugreifen. W. Forst.

Über die Anwendung der Katalyse zum Nachweis einiger Ionen berichtet G. Denigès[1]). Der Nachweis des Silbers gründet sich auf die Tatsache, daß das Mangano-Ion in saurer Lösung durch die Alkalipersulfate zu Permanganat-Ion oxydiert wird, wenn Silbernitrat zugegen ist. Kupfer, Eisen, Nickel und Vanadium besitzen diese Eigenschaft nicht, Kobalt und Quecksilber nur in untergeordnetem Maß.

Zu 10 *ccm* zu untersuchender Lösung gibt man 20 Tropfen (~ 0,7 *ccm*) reine Schwefelsäure, 2 Tropfen einer Lösung von krystallisiertem Mangansulfat (4 *g* im *l*) und 0,1 *g* Kalium- oder Natriumpersulfat. Man schüttelt bis zur Auflösung des letzteren und bringt die homogene Lösung in ein Wasserbad. In weniger als einer Minute färbt sich bei Anwesenheit von Silber die Lösung rosa.

Es lassen sich so noch 0,02 *mg* Silber im *l* nachweisen. Doch muß man dann 2 Minuten lang erhitzen. Eine silberfreie Lösung ergibt bei gleicher Vorbereitung nach 2 Minuten Erhitzen ebenfalls eine, aber unbedeutende Rosafärbung. Erhitzt man weiter, so wird sie deutlicher rötlich, aber gleichzeitig trübe von ausgeschiedenem Braunstein, was in Gegenwart von Silber nicht eintritt.

Erst die 50fache Menge Quecksilber und die 200fache Menge Kobalt rufen die gleiche Wirkung hervor. Man kann von ersterem deshalb im geringsten Fall noch 1 *mg* je *l*, von letzterem noch 4 *mg* je *l* nachweisen.

Will man feststellen, ob eine Metalloberfläche Silber enthält, so bringt man ein feines Tröpfchen Salpetersäure auf dieselbe, spült die Lösung nach 8—10 Sekunden in ein Reagensglas, verdünnt sie auf 10 *ccm*, fügt, wie oben, Manganosalzlösung und Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und wirft, nachdem man die Flamme entfernt hat, 0,1 *g* Kaliumpersulfat hinein. In Gegenwart von Silber entsteht in einer halben Minute eine Rotfärbung.

Kupfer bedingt dieselbe Umwandlung in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromit als Sauerstoffträger, ohne daß Chloride störend wirken. — 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit 5 Tropfen der Mangansulfatlösung (s. o.) und 5 Tropfen Natriumhypobromitlösung (Lösung von 1 *ccm* Brom in einem Gemisch von 10 *ccm* 10n-Natronlauge und 20 *ccm* Wasser) versetzt. Man erhitzt zum Sieden (2 Minuten), läßt erkalten und zentrifugiert, um die durch ausgefälltes Manganperoxydhydrat entstandene Trübung zu beseitigen, und prüft die klare Lösung auf ihre Färbung. Es lassen sich so noch 0,5 *mg* Kupfer im *l* erkennen. Das Zentrifugieren ist besonders nötig, wenn z. B. Wässer, die $Ca(HCO_3)_2$ und $Mg(HCO_3)_2$ enthalten, geprüft werden, weil die Carbonate beim Erhitzen, unter dem Einfluß des Natriumhypobromits ausfallen.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1096 (1932).

Gibt man zu der Permanganatlösung etwas Ammoniak und dann ein wenig organische Substanz, so färbt sich die rote Lösung grün. Es entsteht Manganat. Dies kann auch eintreten, wenn die zu untersuchende Lösung organische Substanz enthält oder wenn irgend ein Reagens in dieser Hinsicht nicht einwandfrei war. Es entsteht dann eine grüngelbe Färbung. Zusatz von reinem Ammoniumhydroxyd stellt dann eine eindeutige Färbung her.

Will man weniger als 0,5 *mg* Kupfer im *l* nachweisen, so dampft man 50 *ccm*, nach vorherigem Zusatz von 5 Tropfen der Mangansulfatlösung und 5 Tropfen Hypobromitlösung zur siedenden Lösung, in einer Porzellanschale auf 10 *ccm* ein, läßt abkühlen und zentrifugiert. Man kann so das Kupfer noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 000 nachweisen. — Bei Untersuchung von Seewasser verwendet man nur 30 *ccm* und verdoppelt die Menge Hypobromit.

Um dieselbe Wirkung zu erreichen, bedarf es der 12fachen Menge Nickel und der 45fachen Menge Kobalt. Natürliche Wässer enthalten die Metalle nie in diesen Konzentrationen.

Einen katalytischen Nachweis für höchstverdünnte Silberlösungen (zugleich Vorlesungsversuch) beschreibt Fr. L. Hahn[1]). Hier liegt folgende Tatsache zu Grunde: Quecksilberchlorid wird durch Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung allmählich zu metallischem Quecksilber reduziert. In Gegenwart von Silber verläuft diese Reaktion sehr viel schneller. Ersetzt man das rasch verschmutzende Phenylhydrazin durch das leicht rein zugängliche und haltbare Hypophosphit, so ist es sogar möglich, die Beeinflussung der vorhergehenden Reduktion von Sublimat zu Kalomel zu erfassen. Das ist insofern ein Vorteil, als die Entstehung einer Kalomelbildung in der klaren Lösung viel leichter objektiv zu messen ist, als die zunehmende Schwärzung einer Kalomelsuspension. Die Beobachtung dieser zeitlichen Trübungszunahme geschieht mit dem Farbennephelometer des Verfassers[2]). Die Lösungen können miteinander oder mit einer Trübungsskala verglichen werden.

In zwei Bechergläser von je 50 *ccm* Inhalt gibt man je 1 *ccm* Sublimat, in zwei weitere je 2 *ccm* Hypophosphit und 20 *ccm* reines Wasser, bezw. Silberlösung. Die beiden Proben gießt man gleichzeitig in die Sublimatgläser und darauf noch 2—3mal hin und her, um gute Durchmischung zu erreichen. Dann füllt man die Lösungen in Reagensgläser und stellt diese in das Nephelometer. Bei 1 γ Silber im Liter ist nach 3—4 Minuten der Unterschied gegen reines Wasser gut erkennbar; nach 7—8 Minuten erreicht er seinen Höchstwert.

Steigert man die Silbermenge auf das 5—10fache, so tritt nach 1—2 Minuten in der silberhaltigen Lösung eine deutlich erkennbare Trübung ein, während die silberfreie Lösung noch vollkommen klar ist. — Die zu verwendende Sublimatlösung erhält man durch Lösen von 11 *g* Quecksilberchlorid zu 200 *ccm* (heiß) unter Zusatz von Bromwasser

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 840 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 365 (1932).

bis zur leichten Gelbfärbung. Sie wird in einem Stehkolben aufbewahrt, über dessen Hals ein passendes Becherglas gedeckt wird. — Die Hypophosphitlösung: 50 *ccm* m-Hypophosphitlösung, 3,4 *ccm* $^1/_{15}$ m-Phosphorsäurelösung und 16 *ccm* einer $^1/_{15}$ m-Lösung von primärem Phosphat werden auf 200 *ccm* verdünnt. Die Lösung ist auf den p_H-Wert 3 gepuffert. — Alle zu verwendenden Gefäße werden unter 2 n-Salzsäure aufbewahrt, die durch Brom deutlich gelb gefärbt ist. Nach dem Spülen läßt man die Gefäße, mit der Öffnung nach unten, an Fließpapier gelehnt, auslaufen. W. Forst.

Über den Gebrauch von ultraviolettem Licht für den Nachweis von Spuren von Sulfiten berichten J. Grant und J. H. W. Booth[1]). Ein geräumiges Reagensglas wird mit einem Hahntrichter und einer Ableitung versehen; die letztere hat die Gestalt eines umgekehrten U-Rohres mit zwei Kugeln in jedem Schenkel. Sie mündet in einem gekühlten Reagensglas, das mit 5 *ccm* destilliertem Wasser und 1 *ccm* (oder weniger) reinstem Wasserstoffsuperoxyd (40 Vol-%) beschickt ist. Ungefähr 10 *ccm* einer Sulfitlösung werden in das geräumige Reagensglas gegeben und mit einer genügenden Menge 50%iger Salzsäure zum Ansäuern des Gemisches versetzt; dann wird das Ganze langsam sieden gelassen, bis 2—3 *ccm* Wasser übergegangen sind. Der Inhalt der Reagensglasvorlage wird nun mit einer kleinen Menge Chinin geschüttelt und in gefiltertem Ultraviolettlicht geprüft. 0,25 *mg* Schwefeldioxyd können noch infolge der leuchtend violetten Fluorescenz des Chininsulfats festgestellt werden.

Der einzige Nachteil der Methode ist die große Empfindlichkeit der Fluorescenzreaktion. Es ist sehr schwer, Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, das nicht selbst mit Chinin Fluorescenz ergibt. Es muß deshalb die geringst mögliche Menge desselben angewendet werden. Ferner muß darauf geachtet werden, daß beim Destillieren nichts von der Lösung in die Vorlage gelangt. Zusatz von Carbonaten zur Lösung zur Erzeugung einer sauerstoffreien Atmosphäre erwies sich nicht als vorteilhaft, da hier bereits ohne Sulfit eine Fluorescenz erhalten wurde. Phosphorsäure an Stelle von Salzsäure ergibt ebenfalls Fluorescenz. W. Forst.

Ein Reagenspapier für Schwefelkohlenstoff beschreibt W. I. Kusnetzow[2]). Zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff in Luft eignet sich Filtrierpapier, das mit der Lösung eines Kupfersalzes in überschüssigem Dimethylamin getränkt ist. Es wird infolge Bildung von Kupferdimethyldithiocarbamat braun gefärbt. Statt Dimethylamin kann man auch Diäthylamin, Piperidin und andere sekundäre Amine verwenden. Wird an Stelle von Kupfer Kobalt verwendet, so ist die Färbung grün. Von Schwefelwasserstoff wird das Papier ebenfalls schwach gefärbt. Um ein gegen H_2S unempfindliches Reagens zu bekommen, setzt man der Kupferdiäthylaminlösung Cyanidlösung bis zur Entfärbung zu, also

[1]) Analyst **57**, 514 (1932). — [2]) Anilinfarbenind. (russ.) Nr, 3, 1 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2996 (1932).

bis zur Bildung des Komplexes $Cu(CN)''''$. Ein mit dieser Lösung getränkter Streifen Filtrierpapier färbt sich mit Schwefelkohlenstoff nicht gelbbraun, sondern grüngelb; erst beim Trocknen erscheint die charakteristische Braunfärbung. W. Forst.

Über kolloidale Zirkonsäure als Enteiweißungsmittel berichten J. Erdös und J. Sürü[1]). Den gebräuchlichen Enteiweißungsmethoden haften manche Mängel an. Die Sublimat-, Blei-, Phosphorwolframsäure-, Uranylacetat- und die Zinkmethode verunreinigen die enteiweißte Flüssigkeit. Die Entfernung dieser Fremdstoffe macht weitere Arbeit nötig. Auch bei den sogenannten Aussalzverfahren mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Ammonsulfat sind die Verhältnisse ähnlich. Diese Nachteile sind teilweise bei der Enteiweißung mit kolloidalem Eisenhydroxyd vermieden, doch wird die verbleibende Lösung durch die erforderlichen hohen Temperaturen und die großen Mengen, in denen das Reagens angewendet werden muß, nachteilig beeinflußt. Die Verfasser stellten sich deshalb die Aufgabe, ein Enteiweißungsmittel mit folgenden Eigenschaften zu finden:

Wirkung bei Zimmertemperatur. — Leichte Entfernung, wenn im Überschuß vorhanden. — Bildung von gut filtrier- und zentrifugierbaren Niederschlägen mit den mannigfaltigsten Eiweißarten. — Wirkung in neutraler, saurer und alkalischer Lösung. — Keine vergiftende Wirkung. — Geringer Preis.

Dies leistet kolloidale Zirkonsäurelösung. Ein für biochemische Zwecke brauchbares Präparat erhält man auf folgendem Weg: Fein gepulvertes Zirkonchlorid (Firma J. Riedel-de Haen) wird mit der 4—5fachen Menge wasserfreier Essigsäure (Acid. acetic. glac. puriss. Merck) gründlich verrieben und auf dem Sandbad zur Trockne verdampft. Das Eindampfen wird mit kleinen Mengen Essigsäure 4—5mal wiederholt; die verbleibende Masse wird einige Stunden mit warmem Wasser digeriert, während welcher Zeit die Hydrolyse quantitativ verläuft. Es resultiert eine trübe Lösung, welche nach dem Filtrieren als opalescierende Flüssigkeit erscheint. Sie wird einige Male auf dem Wasserbad bei 60^0 eingedampft, bis keine Essigsäuredämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird mit wenig Wasser verrieben und in einen mit Kaliumhydroxydstücken beschickten Vakuumexsiccator gestellt. Nach einer Woche ist das Präparat praktisch essigsäurefrei (Chlor enthält es nur in Spuren). Spuren von Essigsäure werden durch Verblasen des im Wasserbad erhitzten Gutes mit trockenem Dampf entfernt.

Die Brauchbarkeit des Präparates wurde an Gelatine-Blutserum, Plasma, Albumin, Globulin und Fibrinogenlösung erprobt. Die 5%ige, wäßrige Lösung ist am zweckmäßigsten. Ein Überschuß an Zirkonsäure wird vom Niederschlag festgehalten, nur bei allzu großem Überschuß kann etwas in die enteiweißte Lösung gelangen. Diese Menge ist aber durch Erwärmen oder durch Verschieben des p_H-Wertes der Lösung leicht zu entfernen. Die Toxizität des Präparates ist äußerst

[1]) Biochem. Ztschrft. **231**, 6 (1931).

gering, ebenso ist es intravenös unschädlich. Blutzucker wird nicht angegriffen. Die damit behandelten Blutextrakte zeigen einen höheren Blutzuckergehalt als die mit Eisenhydroxyd gefällten. Sein Vermögen, Stickstoffbasen zu fällen, ist dagegen geringer. W. Forst.

Peroxyde. Über die Bestimmung des von Peroxyden entwickelten Sauerstoffs berichtet R. Poggi[1]). Natriumperoxyd oder ähnliche für den Gasschutz verwendete Peroxyde zersetzt man mit Schwefelsäure (1:4) in einem gewogenen birnförmigen Gefäß. Ein mit konzentrierter Kalilauge und festem Kaliumhydroxyd gereinigter und mit Chlorcalcium getrockneter Luftstrom wird durch das Entwicklungsgefäß gesaugt. Durch ihn werden die entwickelten Gase zwecks Absorption der entstehenden Kohlensäure durch einen Kaliapparat mit angeschlossenem Chlorcalciumrohr geführt. Der Gewichtsverlust des Zersetzungsapparates, vermindert um die entstandene Menge Kohlendioxyd, ergibt den Gehalt an Sauerstoff.

Der Methode von E. Bosshard und E. Furrer[2]) zur Bestimmung des Sauerstoffs in Peroxyden haften nach Ansicht des Verfassers verschiedene Nachteile an: Das zur Pulverisierung verwendete Pistill muß besonders geglättet werden. Der Zusatz von Borsäure ist ohne Wirkung; schließlich wird Kaliumpermanganat nicht nur von Peroxyden entfärbt, sondern auch von Persalzen, die nicht als Sauerstofflieferer in Gasschutzgeräten verwendet werden können.

Über die manometrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds berichten A. Fujita und T. Kodama[3]). Erste Methode: Sie beruht auf der Umsetzung von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat. Der entwickelte Sauerstoff wird manometrisch bestimmt. 1 *ccm* H_2O_2 enthaltende Flüssigkeit (0,003—0,012 Mol im Liter) + 1 *ccm* 1%ige Schwefelsäure und 0,1 *ccm* 10%ige Kaliumpermanganatlösung werden nacheinander in ein kegelförmiges Reaktionsgefäß gebracht; dieses wird an das Manometer angeschlossen und im Thermostaten von beliebiger Temperatur bis zum Temperaturausgleich belassen. Jetzt schüttelt man, sodaß die Lösungen zur Reaktion kommen. Nach 15 Minuten wird die Niveausteigerung der Sperrflüssigkeit abgelesen. Konzentration $H_2O_2 = 4{,}46 \times 10^{-5} . X_{O_2}$ Mol/Liter. X_{O_2} = entstandene Sauerstoffmenge bei 0^0 und 760 *mm* Druck. Die Fehlergrenze liegt innerhalb 2%.

Zweite Methode: Enthält die zu untersuchende Flüssigkeit organische Substanzen, so wird die Messung mit der ersten Methode durch Entstehung von Kohlendioxyd verfälscht. Man verwendet dann als Reagens Katalase, und zwar in Form von Tierblut. Wasserstoffsuperoxyd wird dadurch quantitativ in Wasser und Sauerstoff gespalten. Die zur Verwendung kommenden Mengen sind 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxydhaltige Lösung + 1 *ccm* Phosphatpuffer ($\sim$ 6,8), Mischung gleicher

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 493 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2211 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 55 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **232**, 15 (1931).

Volumina von $\frac{m}{15}$-Lösungen von primärem und sekundärem Phosphat, und 0,1 *ccm* Blut. Im übrigen wird wie oben verfahren.

Konzentration $H_2O_2 = 8{,}94 \times 10^{-5} \cdot X_{O_2}$ Mol/Liter.

Der Meßbereich liegt zwischen 0,005 und 0,025 Mol je Liter. Hier liegt der Meßfehler im Vergleich zur Manganometrie innerhalb 3%.

A. Fujita und T. Kodama[1]) berichten ebenfalls über die manometrische Bestimmung der Katalase. Es handelt sich um die Umkehrung der hier geschilderten zweiten Methode, mit der sie im übrigen identisch ist.

Von Bakterien benutzt man Suspensionen von Geweben, Schnitte oder Emulsionen. Die Suspensionsflüssigkeit hat folgende Zusammensetzung:

950 Teile 0,154 m-NaCl-Lösung,
7,5 Teile 0,154 m-NaH_2PO_4-Lösung,
42,5 Teile 0,11 m-Na_2HPO_4-Lösung.

Vom Gemisch dieser 3 Bestandteile werden 100 Teile mit 2 Teilen 0,154 m-$NaHCO_3$-Lösung vermischt. Diese Lösung ist mit dem Säugetierserum isotonisch.

Zur Herstellung der Bakteriensuspensionen werden zunächst die Bakterien in der Flüssigkeit gleichmäßig suspendiert und kurz zentrifugiert, um sie von Beimengungen zu befreien. Dann wäscht man sie durch starkes Zentrifugieren. Zur Bestimmung des Volumens zentrifugiert man die Suspension im Hämatokriten, der vorher mit Quecksilber genau zu eichen ist. Jede 15—30 Minuten mißt man. Das Zentrifugieren wird fortgesetzt, bis zwei hintereinander gemachte Ablesungen gleichbleiben. Bestimmt man noch das Trockengewicht genau, so kann man mit Hilfe des Quotienten: Volumen (*ccm*), Trockengewicht (*mg*) leicht nach vorheriger Bestimmung der Volumina das Gewicht berechnen. Der Quotient schwankt zwischen 3 und 4. Bei Schnitten wird nach der Messung mit destilliertem Wasser abgespült, im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf der Mikrowage gewogen.

Es kommen 3 *ccm* Suspension und 0,1 *ccm* 0,31 m-Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zur Anwendung. Die Temperatur der Thermostatenflüssigkeit ist hier genau 38°. Nach 30 Minuten wird abgelesen. Die Sauerstoffmenge in *ccm*, dividiert durch das Trockengewicht im *mg*, ergibt den Katalasequotienten Q_{kat}.

Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd enthält manchmal Säure. Von ihr muß man es durch Destillation befreien. Im gereinigten Zustand ist es aber viel zersetzlicher, sodaß jetzt der Titer jedesmal bestimmt werden muß. Messungen, bei denen mehr als 50% Wasserstoffsuperoxyd gespalten worden sind, geben keine guten Werte. Wenn die zu messenden Zellen stark atmen, wird der Einsatz mit je 0,2 *ccm* 5%iger Kalilauge beschickt und die Restatmung gemessen. Die gemessenen

[1]) Biochem. Ztschrft. **232**, 20 (1931).

Werte der Hauptversuche werden mit diesen Werten korrigiert. Die Meßfehler betragen im Vergleich zum Mittelwert 3%, die individuellen Schwankungen ungefähr 10%. Hemmungen der Katalasewirkung durch Natriumchlorid und Natriumbicarbonat liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Phosphatwirkung konnte nicht deutlich gemacht werden. Die Katalasewirkung ist zwischen 0 und 10° C am größten. Temperatursteigerung schwächt die Wirkung. Bei 38° C kommt die Wirkung nach 30 Minuten zum Stillstand, sodaß hier gespaltene Wasserstoffsuperoxydmenge und genommene Katalasemenge proportional sind. Der Einfluß der Kulturbedingungen auf den Katalasegehalt ist unter Umständen zu berücksichtigen. Obwohl Blut reichliche Mengen Katalase enthält, erhöht Blutagarnährboden den Gehalt nicht. Fujita und Kodama geben noch eine Zusammenstellung der Katalasegehalte der verschiedensten Bakterien und tierischen Gewebe, sowie von reiner Katalase. W. Forst.

Über die quantitative Bestimmung des Nickels in Nickelstählen auf elektrographischem Weg berichten A. Glazunov und J. Krivohlavy[1]). Das Verfahren beruht auf der Elektrolyse, wobei als Anode die zu prüfende Legierung und als Kathode eine indifferente Metallplatte verwendet wird. Als Elektrolyt dient ein mit Dimethylglyoxim getränktes, leimfreies Papier. Es entsteht ein rosaroter Niederschlag. Eisen-Ionen werden durch Zusatz von Essigsäure in Lösung gehalten. Die Intensität der Färbung wird mit Abdrücken einer bekannten Probe colorimetrisch verglichen.

Im einzelnen ist zu bemerken: Das verwendete Reagens besteht aus 1 Teil alkoholischer Dimethylglyoximlösung (1%ig) und 2 Teilen verdünnter Essigsäure (1:20). Bei nickelarmen Legierungen entsteht zwar eine schwache Braunfärbung, doch kann man diese durch Spülen mit verdünnter Essigsäure und Wasser entfernen. Bei Legierungen mit über 1% Nickel sind die Abdrücke einwandfrei. Die besten Resultate wurden mit 6 Volt erhalten. Das Reagenspapier muß gleichmäßig voll Reagens gesaugt sein. Die Farbintensität des Niederschlags ist bei sonst gleichen Versuchsbedingungen unabhängig von der Versuchsfläche.

Zur Ermittlung des Prozentgehaltes einer unbekannten Legierung geht man praktisch so vor: Man stellt von ihr einen Abdruck her. Die dazu benötigte Zeit sei t_x. Nun stellt man von der bekannten Legierung bei verschiedener Elektrolysedauer verschiedene Abdrücke her und vergleicht, welcher an Farbintensität dem von der unbekannten Legierung erhaltenen entspricht, Zeit t. Zwischen übergegangener Menge und Prozentgehalt besteht für dieselbe Versuchsdauer aber eine lineare Beziehung. Man kann also von einer Legierung bekannter Zusammensetzung für alle möglichen Zeiten Geraden erhalten (die höchst zulässige Zeit soll 30 Minuten sein). Lotet man daher im vorliegenden Fall

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **161**, 373 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 373 (1933), wo das Prinzip schon kurz erwähnt ist.

vom Prozentgehalt der bekannten Legierung auf die Gerade, auf der die übergehenden Mengen für die Zeit t liegen, und geht von dort parallel zur Prozentachse nach der Geraden, die für t_x gilt, so gibt das Lot vom letzteren Schnittpunkt auf die Prozentachse den Gehalt der fremden Legierung an Nickel an, da ja gleiche Farbintensität gleiche übergegangene Mengen voraussetzt.

Man wiederholt natürlich nicht jedesmal die Herstellung der Vergleichsfärbungen, sondern stellt eine Farbskala her. Die Versuche haben ergeben, daß man in einem Intervall von 3 sec. nur die zulässige Abweichung von — 0,2% erhält. Ebenso zeigt sich, daß es genügt, die Werte nach folgender Gleichung zu errechnen:

$$m_1 = \frac{J \,.\, t \,.\, E_x \,.\, {}^0/_0 Ni}{100\ Q},$$

wobei J die Stromstärke, t die Versuchsdauer in sec., E_x das elektrochemische Äquivalent der untersuchten Legierung und Q die Größe der Probefläche in *qcm* ist. m_1 bedeutet die übergegangene Menge.

W. Forst.

Die Analyse kleiner Mengen flüchtigen Materials durch Bestimmung des Dampfdrucks und des Molekulargewichts während der Destillation beschreiben B. G. Šimek und R. Kassler[1]). Die Verfasser benutzen dazu G. F. Hüttigs Tensi-Eudiometer[2]) in einer erweiterten Form, wie sie in Abb. 25 wiedergegeben ist. Die zu untersuchende Probe wird in Gefäß A eingewogen, dieses an den Apparat angesetzt und dann in flüssiger Luft gekühlt. Bei geschlossenem Hahn F wird evakuiert, dann E geschlossen, F geöffnet und wieder geschlossen, und der Apparat wieder evakuiert. Letzteres wird mehrere Male wiederholt und so A ohne wesentlichen Substanzverlust ebenfalls evakuiert. Hierauf wird A gewogen. Die Dampfdruckbestimmungen werden bei einem konstanten Druck von 20 *mm* ausgeführt. Die konstante Temperatur wird mittels eines flüssige Luft enthaltenden Aluminiumblockes hergestellt, der in ein Dewargefäß gesetzt ist und mit einer Bohrung für A versehen ist. Sobald sich ein Druck von 20 *mm* eingestellt hat, wird F geschlossen und A abgelöst und gewogen. Nun verbindet man A wieder mit B und steigert die Temperatur, bis der Druck wieder 20 *mm* beträgt. Da B ein Volumen von 1,5 *l* hat, enthält es selbst bei nur 20 *mm* Druck soviel Dampf, daß Wägefehler keinen Einfluß haben. Erfordert der Siedepunkt des Gemisches eine über der Zimmertemperatur liegende Temperatur, so wählt man zweckmäßig einen niedrigeren Dampfdruck. Da der Raum B vorher calibriert worden ist, läßt sich das mittlere Molekulargewicht jeder Fraktion aus der Gasgleichung berechnen. Das Molekulargewicht von Benzol wurde so zu 77,73 bestimmt.

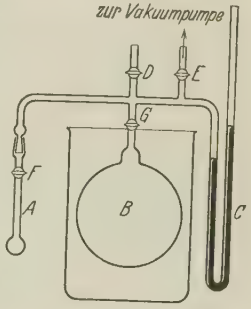


Abb. 25.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 3962 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 68, 241 (1926).

Um das Verhalten desselben Materials bei einer gewöhnlichen Englerdestillation kennenzulernen, rechnen die Verfasser die Temperaturen auf Atmosphärendruck um. Die einzige Voraussetzung für die Anwendbarkeit ihrer Methode ist die, daß keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem spezifischen Gewicht des Produkts und dem seiner Komponenten bestehen. Die dazu nötige Beziehung leiten sie aus der Nernstschen Dampfdrucknäherungsformel her. Es ist[1]):

1) $$\log \frac{20}{760} = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T_1} + 1{,}75 \log T_1 + j'.$$

2) $$\log 1 \quad = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T_2} + 1{,}75 \log T_2 + j'.$$

Daraus errechnet sich, wenn man die Gleichungen subtrahiert und für $1{,}75 \log \frac{T_2}{T_1}$ den Wert 0,2 (gültig für Gasolin und Benzol) einsetzt:

3) $$1{,}38 = \frac{\lambda_0}{4{,}571} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Aus Gleichung 1) ergibt sich weiter

$$\lambda_0 = 4{,}571\,T_1\ (1{,}75 \log T_1 + j' + 1{,}58).$$

Setzt man für j' den Wert 3 und für den Mittelwert von $1{,}75 \log T_1$ den Wert 4,25, so resultiert: $\lambda_0 = 4{,}571 + 8{,}83 \times T_1$.
Setzt man diesen Wert in Gleichung 3 ein, so ist

$$1{,}38 = 8{,}83\,T_1 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ oder}$$

$$T_2 = 1{,}81\,T_1.$$

Aus ihren Messungen kommen die Verfasser zu der empirischen Formel $T_2 = 1{,}306\,T_1$. Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen sehr gut überein. W. Forst.

Eine Notiz zur praktischen Mischungs- und Verdünnungsberechnung veröffentlicht H. Menzel[2]). Es handelt sich um einen Kunstgriff, der erlaubt, für alle denkbaren Fälle und beliebigen Größen die Endformeln aus dem Stegreif herzuleiten.

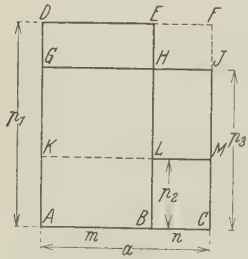


Abb. 26.

m kg Lösung vom Gehalt p_1% und n kg Lösung vom Gehalt p_2% ergeben $m + n = a$ kg Gemisch vom Gehalt p_3%. Also $m + n = a$ und daher $m\,p_1 + n\,p_2 = a\,p_3$. Trägt man m und n als Strecken so auf, daß $m + n = a$ ist, und errichtet über diesen Strecken Rechtecke mit den zugeordneten Prozentgehalten als Seiten, wie es in Abb. 26 geschehen ist, so hat man die Möglichkeit, die zur Berechnung notwendigen algebraischen Zusammenhänge sofort abzulesen.

[1]) λ_0 = Verdampfungswärme; T_1 = abs. Temperatur für Messungen bei 20 *mm* Druck; T_2 = abs. Temperatur für die entsprechenden Werte des Destillats bei der A. S. T. M.-Methode bei 760 *mm*; j' ist eine Konstante —
[2]) Chem. Fabrik **5**, 289 (1932).

Fläche DEGH = HJLM, also $m\,(p_1 - p_3) = n\,(p_3 - p_2)$,
Fläche DFGJ = EFLM, also $a\,(p_1 - p_3) = n\,(p_1 - p_2)$,
Fläche DEKL = GJKM, also $m\,(p_1 - p_2) = a\,(p_3 - p_2)$.

Sind z. B. p_1, p_2, p_3 und a gegeben, so ist $n = \frac{a\,(p_1 - p_3)}{p_1 - p_2}$ und $m = a - n$.

Die Verdünnung ist nur ein Sonderfall dieser allgemeinen Beziehung. p_2 ist hier 0. Also $m + n = a$ und $m\,p_1 = a\,p$. Aus dem entsprechenden Diagramm erhält man dann:

$$m\,(p_1 - p) = n\,p,$$
$$a\,(p_1 - p) = n\,p_1.$$

Die Beziehungen gelten auch sinngemäß für das Verschneiden von Pulvern oder sonstigen Gemengen, für die Herstellung von Gasgemischen, die Einengung von Lösungen usw. W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fischbach.

Erdalkalimetalle. *Barium.* László Zombory[1]) verwendet zur titrimetrischen Bestimmung des Bariums als Indikator eine 0,25%ige Natriumrhodizonatlösung. Man setzt zu der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes 5 Tropfen der frisch bereiteten Indikatorlösung und 1—2 Tropfen Alkohol zu. Dann wird entweder mit 0,2 n-Schwefelsäure oder mit neutraler oder schwach salzsaurer 0,2 n-Ammonsulfatlösung oder Alkalisulfatlösung unter häufigem Schütteln titriert. Bei Verwendung von saurer Maßflüssigkeit ist der Endpunkt durch den Farbumschlag von Kirschrot nach Farblos zu erkennen; bei neutraler schlägt der Indikator von Kirschrot nach Gelb um.

Im Hinblick auf die quantitative Trennung von Barium und Strontium mittels Alkalichromats haben Lemarchands und Sirot[2]) sich näher mit der Löslichkeit des Bariumchromats in destilliertem Wasser von 100° und in kochenden wäßrigen Lösungen von Kaliumchlorid befaßt.

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit kochten sie 0,2—0,4 *g* Bariumchromat unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mit 300 *ccm* zweimal destilliertem Wasser 7 bis 8 Stunden und filtrierten die Lösung durch einen Jenaer Glastiegel. Während der Filtration, die nicht länger als 2 Minuten dauerte, wurde die Flüssigkeit im Sieden gehalten. Das nicht gelöste Bariumchromat wurde mittels einer kalt gesättigten Lösung desselben Salzes nach dem Erkalten in den Tiegel gebracht. Nach dem Trocknen glühte man zur Vermeidung reduzierender Gase im elektrischen Ofen, ließ im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten

[1]) Magyar chem. Folyoirat **35**, 90 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 274 (1930). — [2]) Compt. rend. **194**, 1577 (1932).

und wog. Zur Kontrolle bestimmten die Verfasser durch Eindampfen der warmen filtrierten Lösung in einer Platinschale auch das in Lösung gegangene Bariumchromat. Die Löslichkeit des Chromats betrug im Mittel aus mehreren Versuchen 11,81 *mg* im Liter; hieraus errechnet sich die Konzentration des Bariumchromats bei 100°, auf 1000 *g* Wasser bezogen, zu $\frac{11{,}8}{253{,}5} = 0{,}0465$ Millimol.

Zur Feststellung der Löslichkeit in Kaliumchloridlösungen wurden einige Dezigramm des Salzes mit Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen behandelt unter Innehaltung derselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Wasserlöslichkeit. Es gilt stets das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage bis zu einer 1,275 molaren Konzentration hinauf. Jedenfalls wird der Aktivitätsfaktor γ[1]) für Kaliumchlorid nahezu gleich 1, also gleich dem Wert für sehr verdünnte Lösungen, was dem vollen Molekulargewicht für Kaliumchlorid entspricht. Mit Hilfe der von den Verfassern angegebenen Werte läßt sich ein Diagramm aufstellen, mit dem es gelingt, für bestimmte Konzentrationen die gelösten Bariumchromatmengen aufzufinden.

Ed. Chauvenet und P. Avrard[2]) empfehlen eine Methode zur Bestimmung von Barium in Eisenerzen, besonders für solche aus Marokko. Diese enthalten entweder Bariumcarbonat oder Bariumsulfat oder beide zugleich. 0,5 *g* des gepulverten Minerals werden bei 900—930° den chlorierenden Dämpfen von Tetrachlorkohlenstoff ausgesetzt. Hierbei gehen alle Substanzen außer freier Kieselsäure quantitativ in Chloride über. Teils sind die entstehenden Chloride nicht flüchtig, wie Bariumchlorid, teils vollständig flüchtig, wie die Chloride von Eisen, Aluminium, Phosphor und des Siliciums der Silicate, teils teilweise flüchtig, wie Manganochlorid und Calciumchlorid.

Bei der Chlorierung ballt sich die Substanz, die sich in einem Schiffchen befindet, manchmal zusammen; man unterbricht dann die Behandlung, die Substanz wird schnell gepulvert und von neuem den Dämpfen ausgesetzt. Nach dieser Arbeitsweise ist der Aufschluß innerhalb 80 bis 90 Minuten vollkommen. Der im Schiffchen verbleibende Rückstand wird in Wasser gelöst; in der filtrierten Lösung, die auch die nicht verflüchtigten Anteile des Calciums und Mangans enthält, bestimmt man das Barium.

Eine andere Probe des Erzes (0,5 *g*) schmelzen die Verfasser mit Soda und bestimmen in der Schmelze u. a. Mangan und Gesamtkieselsäure (freie Kieselsäure + Kieselsäure der Silicate).

Eisen wird entweder in dem flüchtigen Anteil oder in einer besonderen Probe durch Titration mit Kaliumpermanganat nach Zimmermann-Reinhardt bestimmt.

Der Aufschluß und die Bestimmung der erwähnten Bestandteile dauern etwa 6—7 Stunden.

[1]) W. Herz, Physikalische Chemie, 3. Aufl., S. 81 (1930). — [2]) Compt. rend. **195**, 331 (1932).

Über die Trennung des Bariumsulfats vom Bleisulfat mit Ammonacetat berichtet J. Majdel[1]); da er selbst in dieser Zeitschrift[2]) eine Abhandlung über seine Untersuchungen veröffentlicht hat, erübrigt sich ein näheres Eingehen hier.

Strontium. Zur Trennung des Strontiums vom Barium benutzt L. Szebellédy[3]) die Bromide. Etwa 0,5 *g* Salzgemisch der beiden Nitrate werden durch sulfatfreie Bromwasserstoffsäure in Bromide übergeführt. Das bei 100° getrocknete Gemisch der Bromide wird mit 10 *ccm* heißem Isobutylalkohol fein zerrieben. Strontiumbromid geht hierbei in den Alkohol über; es wird nach dessen Verdunsten durch Abrauchen mit Ammonsulfat in das Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Zur vollständigen Trennung der beiden Metalle löst man die in Alkohol unlösliche Salzmasse in Wasser und versetzt die Lösung mit soviel *ccm* Bromwasserstoffsäure, als 1 *g* Bromwasserstoff entspricht. Nach dem Eindampfen und Trocknen der Salze wird die Extraktion mit Isobutylalkohol wiederholt. Das Ausziehen ist beendet, wenn nicht mehr als 5 *mg* Strontiumsulfat ausgewogen werden. Das in Alkohol unlösliche Bariumbromid wägt man nach dem Trocknen bei 180° als solches. Das Gewicht des Strontiumsulfats wird so oft um 0,5 *mg* verkleinert, als Extraktionen ausgeführt wurden, zu dem Gewicht des Bariumbromids aber zählt man ebensoviel zu.

Ein Hauptvorteil des Verfahrens ist nach dem Verfasser[4]) darin zu erblicken, daß das zurückbleibende Bariumbromid krystallin ist und sich auch auf Watte filtrieren läßt.

W. Noll[5]) hat nachgeprüft, in wieweit sich die mineralanalytischen Methoden (Oxalatfällung, Alkohol-Äthertrennung) bei der Trennung und Bestimmung der kleinen neben viel Calcium und kleinen Bariummengen häufig in Gesteinen vorkommenden Strontiummengen als brauchbar erweisen. Die Trennung von Barium und Strontium läßt sich, wie auch schon A. Skrabal und L. Neustadtl[6]) zeigten, durch doppelte Chromatfällung bewerkstelligen. Calcium übt auf diese Methode keinen nachteiligen Einfluß aus. Bei sehr ungünstigem Verhältnis Sr:Ca sind die Fehlermöglichkeiten größer. Die gebräuchliche Alkohol-Äthermethode [H. Rose, bezw. Fr. Stromeyer, bezw. R. Fresenius[7])] ist nur bei verhältnismäßig hohen Strontiumkonzentrationen geprüft worden. Fresenius verfolgte sie herab bis zum Verhältnis

$$SrO : CaO = 1 : 5 = \sim 0{,}14\,g : \sim 0{,}68\,g.$$

Die von W. Noll zu seinen Versuchen benutzten analysenreinen Präparate waren Strontiumnitrat, Calciumacetat und Calciumcarbonat. Zur Bestimmung eines etwaigen Strontiumgehaltes der Calciumpräparate wurde die funkenspektroskopische Bestimmung des Strontiums [Funken-

[1]) Arhiv Hemiju Farmaciju Zagreb **4**, 76 (1930). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 36 (1931). — [3]) Magyar chem. Folyoirat **35**, 100 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 274 (1930). — [4]) Magyar chem. Folyoirat **38**, 81 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1480 (1932). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 193 (1931). — [6]) Diese Ztschrft. **44**, 742 (1905). — [7]) Diese Ztschrft. **32**, 189 (1893).

strecke zwischen Stabelektrode und Tellerelektrode mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, vergl. K. Ruthardt[1]) und W. Gerlach und E. Schweitzer[2])], sowie die Röntgenspektroskopie mit Primärerregung angewendet. Im letzteren Fall wurde dem Calciumpräparat (Sulfat) eine bekannte Menge Yttrium (als Y_2O_3) als Eichsubstanz für Strontium beigegeben, das homogene Gemisch auf Cu-, bezw. Al-Antikathode in einer Hadding-Ionenröhre zur Primärstrahlung erregt und diese direkt spektroskopiert (Aufnahmebedingungen: 4—12°, 5—15 Minuten je Grad. 10—12 Milliamp. 30—35 kV eff.). Es genügte für die hier verfolgten Zwecke ein visueller Vergleich der Linienintensitäten von Sr und Y, nachdem durch Eichaufnahmen die Standardverhältnisse für gleiche Atommengen Y und Sr bei verschiedenen Ca-Zusätzen festgelegt waren. Es wurde auf diese Weise im Calciumacetat ein Gehalt von 0,04% Sr der Ca-Menge, im Calciumcarbonat ein solcher von 0,03% ermittelt. Zur Reindarstellung der Calciumpräparate verwendete der Verfasser die Löslichkeit des Calciumnitrats und die Schwerlöslichkeit des Strontiumnitrats in Salpetersäure (D 1,46—1,44) (s. weiter unten). Es gelang ihm, ein Calciumnitrat zu erzielen, in dem spektroskopisch kein Strontium mehr nachzuweisen war. Für die analytischen Untersuchungen wurden Lösungen genau bekannten Gehalts (1 *mg* $Sr^{\cdot\cdot}$/10 *ccm*; 100 *mg* $Ca^{\cdot\cdot}$/10 *ccm*) hergestellt.

Die Oxalatfällung. Wie bekannt, ist bei Gegenwart von viel Ammonsalzen die Fällung des Strontiums als Oxalat nicht vollständig[3]). W. Noll versuchte nun, um die verlorengehenden Strontiummengen festzustellen, diese durch Mitfällung mit einer im Filtrat zugesetzten bekannten Menge Calcium als Oxalat niederzuschlagen. Die Bestimmung des Strontiums in dem erhaltenen Oxalatniederschlag liefert dann einen Anhalt über die Größe des jeweiligen Strontiumverlustes.

Die zugesetzte Calciummenge darf nicht zu groß sein, da sie sonst die Empfindlichkeit der spektroskopischen Methode zur Bestimmung des Strontiums stört; sie darf aber auch nicht zu klein sein, damit die Strontiumfällung möglichst vollständig wird.

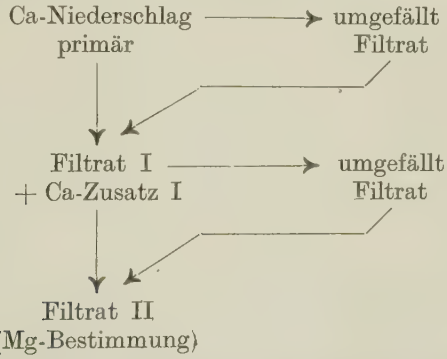
Auf diese Weise wurden die folgenden Versuche ausgeführt. 5,2 *mg* $Sr^{\cdot\cdot}$, 500 *mg* $Ca^{\cdot\cdot}$ wurden in einem Volumen von 500 *ccm* bei Gegenwart von 3 *g* Ammoniumchlorid in der Hitze mit Oxalat in schwach ammoniakalischer Lösung gefällt; der Niederschlag wurde nach 12 Stunden abfiltriert. Zu dem angesäuerten Filtrat (200 *ccm*) setzte man 35 *mg* Calcium und etwas Oxalat zu, fällte mit Ammoniak in der Siedehitze und filtrierte wieder nach 12 Stunden. Das in Sulfat umgewandelte Oxalat untersuchte man nach Yttriumzusatz röntgenspektroskopisch und fand darin in mehreren Versuchen (3) $\sim$0,6% Sr, auf Calcium bezogen. Im Präparat waren, da 35 *mg* $Ca^{\cdot\cdot}$ verwendet wurden, jeweils absolut $\sim$0,2 *mg* $Sr^{\cdot\cdot}$, also etwa 4% des ursprünglichen Strontiums, das sich der ersten Oxalat-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 15 (1931). — [2]) Die chemische Emissionsspektralanalyse (1930). — [3]) W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 504 (1929).

fällung entzogen hatte. Bei einer zweiten Oxalatfällung im Filtrat der ersten Nachfällung war der Strontiumgehalt $< 1\%$ der Ausgangsmenge Strontium, sodaß also der Gesamtverlust an Strontium bei dem oben angegebenen Verhältnis 5—6% des vorhandenen Strontiums betrug. Bei größeren Strontiumgehalten steigt der Verlust an Strontium, z. B. beträgt bei Gegenwart von 5% und 10% Strontium der Verlust, auf die Calciummenge berechnet, 10 und 17% vom Strontium.

Da im Analysengang das (Sr, Ca)-Oxalat zur Trennung von Magnesium und Alkalien umgefällt wird, tritt auch hier ein Sr-Verlust ein. Um über seine Größe näheres zu erfahren, wurde der zuerst gefällte (Ca, Sr)-Oxalatniederschlag einer Nachfällung unterworfen und dann wie im ersten Versuch (Verhältnis 1:100) weiterbehandelt. Hierbei stellte man fest, daß der Niederschlag $\sim 4\%$ der Ausgangsmenge Strontium enthielt, ein Verlust von ungefähr derselben Größe wie bei der erstmaligen Fällung des (Ca, Sr)-Oxalatniederschlags.

Um das Strontium vollständig zu erfassen, schaltet man das Verfahren folgendermaßen in den Analysengang ein:



Die Äther-Alkoholtrennung. Die Versuche wurden zunächst nach dem den üblichen Vorschriften entsprechenden Gang ausgeführt. Hierbei ergab sich, daß durch eine einmalige Äther-Alkoholtrennung im Mittel nur rund 65% der tatsächlich vorhandenen Strontiummenge erfaßt wurden; auch durch wiederholtes Extrahieren gelang es nicht, das Strontium vollständig zu gewinnen.

Die Vermutung, die schlechte Ausbeute sei auf eine nicht genügende Wasserfreiheit des Äther-Alkoholgemisches zurückzuführen, wurde dadurch bestätigt, daß es gelang, bessere Resultate zu erzielen, wenn die Filtration unter möglichstem Luftabschluß rasch und bei Verwendung sorgfältigst entwässerten Alkohols und Äthers vorgenommen wurde. Die Filtration geschah über dichte Porzellanfiltertiegel und im trocknen N_2-Strom, um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Das Erlenmeyerkölbchen befand sich während des Lösungsvorganges in einem mit P_2O_5 gefüllten Exsiccator; es wurde unter einer N_2-Atmosphäre gehalten, und die Lösungen kamen nur beim Umgießen mit Luft in Berührung. Nach der Extraktion brachte man den Rückstand mit Hilfe der Lösungs-

flüssigkeit möglichst vollständig in den Tiegel, spülte mit 15 *ccm* Äther-Alkohol vollständig über, saugte trocken und trocknete bei 160°. Das gewogene Strontiumnitrat wurde dann auf dem Tiegel noch mehrmals mit kleinen Alkohol-Äthermengen behandelt und das Gewicht des Nitrats nach jeder Behandlung festgestellt.

Nach dieser Arbeitsweise erreichte man aus einem Gemisch von 5,1 *mg* Strontium und 500 *mg* Calcium für das Strontium einen konstanten Endwert von etwa 90% der vorhandenen Menge.

W. Noll kommt deshalb zu dem Schluß, daß die bisher in der Gesteinsanalyse angegebenen Werte sowohl nach der Oxalatfällung als auch nach der Äther-Alkoholtrennung durchschnittlich zu niedrig sind.

Der Verfasser unterzog dann das Verfahren von S. G. Rawson[1]) — Trennung mit konz. Salpetersäure — einer Nachprüfung. Er führte zunächst Versuche mit Salpetersäure (D 1,455, D 1,435, D 1,42) aus, die er sich aus Salpetersäure (D 1,40) und roter rauchender Säure (D 1,54) herstellte. Das Verhältnis der Ausgangsmengen war 5,2 *mg* $Sr^{\cdot\cdot}$ zu 500 *mg* $Ca^{\cdot\cdot}$; die Trocknungstemperatur des Rückstandes betrug 160°.

Mit HNO_3 (D 1,455) gelang es ihm, den theoretischen Endwert zu erreichen; mit HNO_3 (D 1,435) lag der Wert innerhalb enger Fehlergrenzen. Dagegen erhielt er mit HNO_3 (D 1,42) keinen konstanten Endwert. Durch die Versuche wurde außerdem festgestellt, daß mit steigender Säurekonzentration die anzuwendende Menge Waschflüssigkeit größer wird, größer zugleich auch die Sicherheit der Strontiumbestimmung.

Die von W. Noll ermittelte günstigste Dichte der Salpetersäure liegt bei 1,44, während sie nach S. G. Rawson 1,46 betragen soll.

Nach der Meinung Nolls ist die Methode von Rawson ein guter Ersatz der Äther-Alkoholmethode in der Gesteins- und Mineralanalyse mit dem Vorzug eines schnelleren und bequemeren Arbeitens.

Die von anderen Autoren vorgeschlagenen Methoden zur Trennung des Strontiums vom Calcium, die von W. Noll einer Kritik unterzogen werden, gestalten die Bestimmungsmöglichkeiten des Strontiums keineswegs günstiger.

1. Die Trennung mit Kaliumferrocyanid nach O. Macchia[2]). Die Nachprüfung der Methode — O. Macchia gibt keine Beleganalysen an — ergab zu hohe Strontiumwerte, was auf eine unvollständige Calciumfällung hinweist. Die Calciumfällung, in Gegenwart von Alkohol vorgenommen, ergab ebenfalls keine brauchbaren Ergebnisse [Empfindlichkeit des Ferrocyanids gegen Calcium in wäßriger Lösung 1:125, beim Kochen 1:1000; durch Zusatz von 1 Vol. 60%igem Alkohol 1:50000[3])]. Die Methode leidet vor allem unter der Zersetzlichkeit des Cyankomplexes.

2. Trennung mit Alkohol und Isobutylalkohol nach L. Szebellédy[4]). Seine Methode ist mit ähnlichen Fehlerquellen behaftet wie die Äther-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **16**, 113 (1897); vergl. diese Ztschrft. **46**, 178 (1907). — [2]) Chem. Ztg. **52**, 281 (1928). — [3]) D. Raquet, vergl. diese Ztschrft. **69**, 176 (1926). — [4]) Diese Ztschrft. **70**, 39 (1927).

Alkoholtrennung. Die angegebenen Versuche (Sr:Ca = 1,8:100) liefern zu niedrige Werte, sodaß Korrekturen angebracht werden müssen.

3. Trennung mit Amylalkohol nach Ph. E. Browning[1]). Sie ist wegen der nicht vollständigen Unlöslichkeit des Strontiumnitrats in Amylalkohol für die Bestimmung kleiner Strontiummengen ungeeignet.

4. Indirekte Bestimmung nach J. Knobloch[2]). Wegen des großen Unterschiedes in den Mengenverhältnissen scheidet dieses Verfahren ohne weiteres aus.

Zur quantitativen Trennung des Strontiums vom Calcium schlug V. M. Goldschmidt[3]) vor, zu versuchen, ersteres in ein schwerlösliches Bleisalz einzubauen. Er wurde hierzu durch die Ähnlichkeit der Ionenradien von Strontium und Blei [$Sr^{2\cdot} = 1{,}27$, $Pb^{2\cdot} = 1{,}32$[4])] und die abweichende Größe des Calciums ($Ca^{2\cdot} = 1{,}06$) veranlaßt. Zur Abtrennung vom Calcium muß das entsprechende Calciumsalz leicht löslich, oder leicht vom Blei-Strontiumsalz zu trennen sein. W. Noll, der sich auf die Anregung Goldschmidts hin näher damit befaßte, hielt Bleichromat für die geeignetste Fällungsform. Es galt für ihn zunächst zwei Fragen zu klären: 1. Wird Strontium durch Bleichromat vollständig gefällt? 2. Wie verhält sich das Bleistrontiumchromat gegen Essigsäure? Die letzte Frage wurde akut, da bei einer Trennung von Calcium infolge der hohen Calciumkonzentrationen in Essigsäure lösliches Calciumchromat teilweise mitfällt. Es wäre somit eine Trennung möglich, vorausgesetzt, daß man das Strontium durch das Einkapseln im Bleichromatgitter so schützt, daß es durch Essigsäure nicht extrahiert wird.

Als Ausgangslösungen benutzte W. Noll Strontiumnitrat- und Bleinitratlösungen mit 1 *mg* $Sr^{\cdot\cdot}$, bezw. 1 *mg* $Pb^{\cdot\cdot}$ in 10 *ccm*. Die Fällung von Bleistrontiumchromat (Sr:Pb = 1:200) mit Kaliumbichromat in essigsaurer Lösung bei Gegenwart einer 10%igen Natriumacetatlösung ergab nur eine unvollständige Strontiumabscheidung, die nach seiner Meinung auf die Gegenwart der — wenn auch mit Acetatlösung stark gepufferten — Essigsäure zurückzuführen ist. Dagegen konnte in neutraler Lösung mit Kaliumchromat das Strontium vollständig erfaßt werden. Im Filtrat vom Bleistrontiumchromat ließ sich kein Strontium mit Carbonat nachweisen, und eine Prüfung des Niederschlags auf Strontium ergab die tatsächlich zugesetzte Menge.

Zur Prüfung des Verhaltens gegen Essigsäure wurden die Chromatniederschläge mit 1:40 verdünntem Eisessig 12 Stunden digeriert. In dem essigsauren Auszug war kein Blei vorhanden, dagegen enthielt er stets wägbare Mengen Strontium, und zwar zwischen 1,2 und 2,8 *mg*.

Das vom Bleichromat mitgefällte Strontiumchromat ist also gegen Essigsäure nicht stabil. Wohl läßt sich Strontium quantitativ mit Blei fällen, aber eine Trennung von Calcium ist auf diesem Weg nicht möglich.

---

[1]) Americ. Journ. Science **43**, 50 (1892); vergl. diese Ztschrft. **32**, 468 (1893). — [2]) Diese Ztschrft. **37**, 733 (1898). — [3]) Geochem. Vert.-G. VII, Oslo 1926. — [4]) W. Gerlach und E. Schweitzer, a. a. O.

Calcium. Über die Calciumbestimmung durch Titration mit Alkali berichten C. H. Fiske und E. T. Adams[1]). Zur Ermittlung kleiner Calciummengen ist die Permanganattitration nicht geeignet, obwohl sie ausschließlich für diesen Zweck benutzt wird. Bei Analysen von Proben, die zwischen 0,2 und 0,5 *mg* Calcium enthalten, kann der Fehler 0,006—0,008 *mg* betragen. Der Oxalatniederschlag muß bei der Titration mit Permanganat mit Flüssigkeiten (Wasser oder verdünntem Ammoniak) ausgewaschen werden, in denen er merklich löslich ist. Man hat deshalb versucht, den Verlust durch Zurücklassen von etwas Fällungsmittel auszugleichen, eine Methode, die schwerlich gute Ergebnisse liefert. Den Niederschlag durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit zu trennen, kann dadurch mit einem mechanischen Verlust verbunden sein, daß ein Teil des Calciumoxalats an die Oberfläche klettert. Durch Abhebern der überstehenden Flüssigkeit wird diese Fehlerquelle nur zum Teil ausgeschaltet.

Nach der Meinung der Verfasser ist von den titrimetrischen Methoden zur Bestimmung kleiner Calciummengen nach der Fällung als Oxalat die Titration des geglühten Oxyds mit Alkali die zweckmäßigste, da sie gegenüber der Permanganatmethode gewisse Vorteile bietet. Durch den sehr scharfen Endpunkt wird eine Genauigkeit von 0,002 *mg* erreicht, vorausgesetzt, daß beim Fällen, Auswaschen und Glühen keine Fehler unterlaufen sind. Bei der Titration des Oxyds ist es möglich, den Niederschlag abzufiltrieren und mit oxalathaltigem Wasser auszuwaschen. W. H. Jansen[2]) schlug eine auf dieser Grundlage beruhende Methode zur Bestimmung kleiner Calciummengen von etwa 0,001 *g* vor. Seine Werte weichen aber bei Lösungen von bekanntem Gehalt um 0,008 *mg* von dem theoretischen Wert ab, und eine Nachprüfung seiner Methode durch andere ergab noch unbefriedigendere Resultate, sodaß das Verfahren kaum noch in Anwendung ist. Es ist im gewöhnlichen Sinn keine Mikromethode, sondern eine Verbindung gebräuchlicher Analysenvorschriften, wie sie zur Bestimmung von Calciummengen zwischen 50 und 100 *mg* herangezogen werden, und die ohne weiteres zur Ermittlung viel kleinerer Mengen benutzt werden können. Das Filtrierpapier jedoch, das in keinem Verhältnis zur Größe des Niederschlags steht, erschwert den weiteren Analysengang.

Benutzt man an Stelle des Filters eine Schicht Filterbrei und saugt die Flüssigkeit ab, so läßt sich dieser Fehler vermeiden. Hierbei besteht jedoch die Gefahr eines Verlustes beim Überführen sehr kleiner Oxalatmengen durch mechanische Mittel in die Platinschale zum Zweck des Glühens. Auch ist wiederholt versucht worden, statt des Niederschlags seine Lösung in Salpetersäure in die Schale überzuführen; die eingedampfte salpetersaure Lösung liefert aber nach dem Glühen bei der Titration nur wenig befriedigende Ergebnisse. Wahrscheinlich ist das durch Glühen aus dem Nitrat erhaltene Oxyd entweder zu

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2498 (1931). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **101**, 176 (1918); vergl. diese Ztschrft. **57**, 398 (1918).

kompakt, um sich leicht in einem Überschuß an Säure zu lösen, oder aber es ist kein reines Calciumoxyd.

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn das geglühte Oxyd nachträglich wieder durch Eindampfen mit wenig Oxalsäurelösung in das Oxalat übergeführt wird. Das hieraus gewonnene Oxyd löst sich selbst in einem Überschuß von nur 0,1 *ccm* einer 0,02 n-Säure leicht auf. Da ungelöstes Calciumoxyd durch den bei der Titration verwendeten Indikator Methylrot intensiv gefärbt wird, kann man sich von der vollständigen Lösung leicht überzeugen.

Auf Grund dieser Beobachtungen kommen C. H. Fiske und E. T. Adams zu folgendem Arbeitsgang. Die Calciumnitratlösung bekannten Gehaltes stellen sie sich her durch Auflösen von $CaCO_3$ (Kahlbaum „zur Analyse") in einem geringen Überschuß Salpetersäure. Hiervon verwenden sie Mengen entsprechend einer Einwage zwischen 0,2 und 1,990 *mg* Calcium. Die Lösung wird zunächst in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 0,5 *ccm* einer 2,5%igen basenfreien Oxalsäurelösung behandelt, wieder eingedampft und sorgfältig geglüht. Nun wird der Rückstand in einem Überschuß gestellter Säure (je nach der Calciummenge 0,02 n oder 0,1 n) gelöst, indem man je 1 *ccm* auf einmal aus einer geeichten Ostwaldschen Pipette zugibt und den Überschuß mit 0,02 n-Natronlauge (kohlensäure- und kieselsäurefrei) bei Gegenwart von Methylrot zurücktitriert. Die Lauge befindet sich in einer 5 *ccm*-Bürette mit 0,02 *ccm* Gradeinteilung. Gegen Ende der Titration gibt man das Alkali in Mengen von 0,005 *ccm* zu.

Nach den Beleganalysen der Verfasser beträgt der Fehler bei Mengen von 0,2 *mg* Calcium $\pm$ 1%; bei 1 *mg* wurde der theoretische Wert gefunden und bei 1,990 *mg* ergab sich bei zwei Versuchen im Mittel ein Fehler von $-$ 0,1%.

E. von Migray[1]) gibt ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums nebeneinander an, das besonders zur Härteermittlung von zu enthärtendem Wasser geeignet ist. Die Bestimmung kann ungefähr in der gleichen Zeit wie die Wartha-Pfeifersche Gesamthärtebestimmung[2]) ausgeführt werden, und gleichzeitig wird hierbei der Magnesiumgehalt ermittelt.

Die schwach saure Lösung, die neben Calcium und Magnesium nur Ammonsalze und Alkalien enthält, versetzt man zur Fällung des Calciums mit einem Überschuß einer 0,1 n-Ammonoxalatlösung, macht schwach ammoniakalisch und kocht kurze Zeit. Dann wird aus derselben Lösung das Magnesium ausgefällt. Zu diesem Zweck gibt man nach dem Ansäuern mit 2 n-Essigsäure und Aufkochen eine etwa n-Dinatriumhydrophosphatlösung zu. Nun wird wieder alkalisch gemacht und etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen filtriert man den Doppelniederschlag durch einen Goochtiegel und wäscht ihn bis zur neutralen Reaktion aus (etwa 20 *ccm* in 4—5 Anteilen).

[1]) Chem. Ztg. **56**, 924 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **44**, 574 (1905).

Der Niederschlag wird dann mit Wasser in eine Porzellanschale übergeführt, die Flüssigkeit auf 80—90° erwärmt und unter Zusatz von 2 Tropfen Methylrot mit 0,1 n-Salzsäure bis schwach Rosa titriert. Bei Titrationsende muß die Flüssigkeit noch heiß sein. Der in der Lösung vorhandene Oxalatniederschlag wird durch Schwefelsäure (1:4) gelöst und die Oxalsäure mit Permanganat (0,1 n-Lösung) titriert.

Die Permanganatlösung zerstört sofort den bei der Magnesiumbestimmung zugesetzten Indikator, jedoch kann von einer Korrektur abgesehen werden.

1 *ccm* der 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,002 *g* MgO und 1 *ccm* der 0,1 n-Permanganatlösung 0,0028 *g* CaO.

Zur Nachprüfung enthärteten Wassers werden 1—2 *l* unter Zusatz von Salzsäure auf 50 *ccm* eingedampft; die Bestimmung wird bei technischen Analysen in der angegebenen Weise vorgenommen. Kommt es jedoch auf eine größere Genauigkeit an, so müssen das im Wasser vorhandene Eisen und das Aluminium zuvor mit Ammoniak ausgefällt werden; auch läßt man den Doppelniederschlag dann einige Stunden (über Nacht) stehen. Zweckmäßig ist es, die Titerlösungen so einzustellen, daß 1 *ccm* 1° Härte entspricht.

Eine neue, genaue und schnell ausführbare alkalimetrische Methode zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalksteinen geben A. C. Shead und B. J. Heinrich[1]) an. Bei früheren Versuchen benutzte einer der Verfasser[2]) die Auflösbarkeit des Calciumoxyds zu Calciummonosaccharat, um eine Titerlösung von bekannter Normalität herzustellen, indem er chemisch reines Calciumcarbonat bis zum konstanten Gewicht glühte, den Kalk ablöschte und mit einer 30%igen Rohrzuckerlösung behandelte. Später ging er zu dem gleichen Zweck von metallischem Calcium aus[3]), das er ebenfalls in 30%iger Zuckerlösung auflöste. Hierbei wurde beobachtet, daß das im metallischen Calcium als Verunreinigung vorhandene Magnesium anscheinend ungelöst blieb. Die zur Klärung vorgenommene Untersuchung ergab tatsächlich die schwierige Auflösbarkeit von Magnesium und Magnesiumhydroxyd in derselben Zuckerlösung. Auf Grund dieser Beobachtungen arbeiteten A. C. Shead und B. J. Heinrich folgendes Verfahren aus.

Die durch Glühen bei 900—1100° aus einem Gemisch (0,5 *g*) von Magnesium- und Calciumcarbonat hergestellten Oxyde werden in einen verschlossenen Erlenmeyerkolben gebracht, in dem sich 25 *ccm* CO_2-freies destilliertes Wasser befinden. Nach dem Ablöschen und Abkühlen auf Zimmertemperatur gibt man in den immer noch verschlossen gehaltenen Kolben auf einmal 100 *ccm* 30%ige (CO_2-freie) Rohrzuckerlösung, wobei man die Auflösung des Calciumhydroxyds durch kräftiges Schütteln beschleunigt. Während des Lösungsvorganges muß immer Zimmer-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 388 (1930). — [2]) A. C. Shead und Carson, Studies on Monocalcium Saccharates in Acidimetry, unpublished thesis, University of Oklahoma (1926). — [3]) A. C. Shead, Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 415 (1928).

temperatur herrschen, da sich bei höherer Temperatur unlösliches Tricalciumsaccharat bildet. Zur Filtration der Lösung des Monocalciumsaccharats vom unlöslichen Magnesiumhydroxyd wird der in Abb. 27 dargestellte Apparat benutzt:

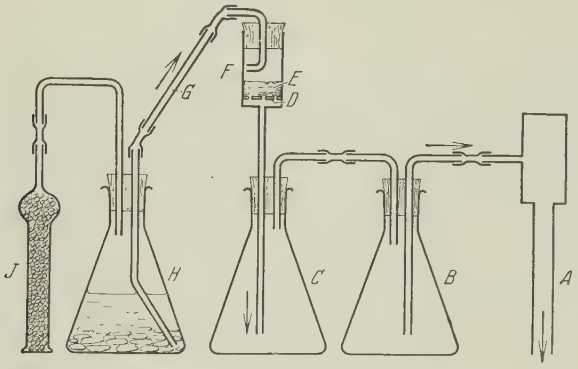


Abb. 27.

Apparat zur Bestimmung von Kalk und Magnesium in Dolomiten.

A = Saugpumpe.
B = Sicherheitsflasche.
C = Flasche für die abfiltrierte Calciumsaccharatlösung.
D = abgekantete Filterplatte.
E = Filterbrei.
F = Filterröhre zur Aufnahme der unlöslichen Magnesia.
G = biegsames Verbindungsstück.
H = Flasche für das zu filtrierende Gemisch.
J = Natronkalkrohr.

Die abgekantete Seite der Goochplatte D, auf der sich eine Scheibe Filtrierpapier befindet, liegt in der Röhre nach unten. Die auf der Platte ruhende Schicht Filterbrei E soll auf keinen Fall durch starkes Saugen oder durch einen Glasstab festgedrückt werden. Nach dem Filtrieren wird zur vollständigen Trennung mehrmals mit verdünnter Zuckerlösung oder mit CO_2-freiem destillierten Wasser nachgewaschen. Nun bringt man die Filterschicht in einen Kolben und spült alle Verbindungen einschließlich der Filterröhre mit einem großen Überschuß unverdünnter gestellter Säure in denselben Kolben.

Nach eingetretener Lösung spült man sämtliche Teile mit Wasser ab, ebenfalls in den Kolben. Die überschüssige Säure wird mit gestellter Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein zurücktitriert; hieraus wird das Magnesium berechnet.

Der Calciumgehalt des Kalksteins wird indirekt ermittelt, da die direkte Titration der Lösung des Monosaccharats infolge stets im Rohrzucker vorhandener geringer Kalkmengen zu ungenaue Werte liefert.

Eine abgewogene Probe des magnesiumhaltigen Kalksteins versetzt man mit einem Überschuß gestellter Säure und titriert nach dem Vertreiben der Kohlensäure mit Lauge zurück (Phenolphthalein). Da diese Mineralien gewöhnlich keine Substanzen enthalten, die die Titration stören, kann hieraus der Kalkgehalt berechnet werden.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt etwa 3—4 Stunden. Die von den Verfassern angegebenen Beleganalysen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Bei Gegenwart von viel Eisen treten zwischen der angegebenen Methode und dem gewöhnlichen gravimetrischen Verfahren auffallende Verschiedenheiten auf. Wohl ist die Übereinstimmung des Gesamtprozentgehaltes in solchen Fällen befriedigend, doch die Bestimmung der einzelnen Bestandteile weist gewisse Unterschiede auf. Nach der Ansicht der Autoren liegt der Fehler bei der wie gewöhnlich ausgeführten gravimetrischen Methode, und zwar darin, daß im allgemeinen zur Verhinderung des Mitfallens des Magnesiumhydroxyds mit dem $R(OH)_3$ ungenügende Mengen von Ammonsalzen angewendet werden, und daß der Oxalatniederschlag nicht umgefällt wird, um das als Doppeloxalat mitgefallene Magnesium herauszuschaffen. So soll man nach dem Bureau of Standards eine viermalige Umfällung vornehmen, um eine vollständige Trennung des Calciums vom Magnesium zu erreichen.

Für die Calciumoxalatfällung benutzen G. J. Cox und Mary L. Dodds[1]) ein zusammengesetztes Reagens, nämlich eine Mischung von Oxalsäure, Eisessig und Ammonchlorid.

200 *g* krystallisierte Oxalsäure und 500 *g* Ammonchlorid werden in 3500 *ccm* Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 1000 *ccm* Eisessig und 1 *ccm* einer 0,04%igen Methylrotlösung. Tritt hierbei ein Niederschlag auf, so wird die Flüssigkeit filtriert. Zu der Calciumlösung bringt man eine angemessene Menge des Reagenses, erhitzt zum Sieden und fügt Ammoniak zu, bis die Reaktion gegen den Indikator schwach alkalisch ist.

Zur Bestimmung des Kalks in Knochenaschen, die in verdünnter Salzsäure gelöst werden, läßt sich das Säuregemisch ohne weiteres verwenden; für andere Materialien können andere Verhältnisse der angewendeten Reagenzien notwendig werden.

Fr. L. Hahn[2]) bespricht eine eigenartige Adsorptions- und Peptisationsreaktion des Calciumoxalats, einen Farbnachweis für Calcium neben Strontium.

Schon früher wurde darauf hingewiesen[3]), daß eine alkalische Lösung von Chinalizarin (1, 2, 5, 8-Oxyanthrachinon) mit Magnesium- oder Berylliumsalzen reine, kräftig kornblumenblau gefärbte Farblacke bildet. Wie der Verfasser feststellte, geben Calciumverbindungen (Carbonat und Oxyd) mit dieser Lösung nur ganz schwach lilafarbene Töne; ist aber gleichzeitig Oxalat vorhanden, so färbt sich das Calciumcarbonat mit der ammoniakalischen oder soda-alkalischen Farbstofflösung kräftig blau bis blauschwarz. Ferner zeigte sich, daß nicht nur während der Bildung des Calciumoxalats der Farbstoff eingebaut wird, sondern sogar grobkörnige

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 361 (1932). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 207 (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 106 (1925); Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 127 (1929); vergl. diese Ztschrft. **87**, 45 (1932); Hellmut Fischer, diese Ztschrft. **73**, 54 (1928).

Krystalle des Calciumoxalats sich kräftig kornblumenblau anfärben, wobei sie selbst offensichtlich peptisiert werden. Die überstehende Flüssigkeit nimmt eine tief blaue Farbe an; manchmal gerinnt sie, manchmal scheidet sich ein leuchtend blaues, flockiges Gerinnsel in der jetzt farblosen Lösung aus. Bei mehrmaligem Dekantieren mit einer 0,1 n-Sodalösung gelingt es stets, einen Bodensatz der gröbsten Krystalle über einer klaren blauen Lösung zu erhalten.

Beobachtet man die Einwirkung der Farbstofflösung (halbgesättigte Farbstofflösung in 0,1 n-Sodalösung) auf Oxalatkrystalle unter dem Mikroskop, so färben sich die zunächst hellen und klaren Krystalle in der rotvioletten Farbstofflüssigkeit nach 1—3 Stunden z. T. dunkel an, was sich allmählich weiter fortsetzt, sodaß die Flüssigkeit am folgenden Tage farblos und von einem feinen blauen Gewebe durchzogen ist.

Sowohl die Oxalate von Strontium und Barium als auch andere schwer lösliche Calciumsalze geben keine ähnliche Reaktion, sodaß sich diese also auch zur Erkennung des Calciums in Gegenwart der erwähnten Stoffe eignet.

Zur Durchführung der Prüfung löst der Verfasser etwa 50 *mg* Farbstoff in 100 *ccm* n-Ammoniak — man erhält hierdurch einen Farbton, der etwa dem einer 0,1 n-Permanganatlösung entspricht — und nimmt von dieser Lösung je *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit 2—3 Tropfen.

Calcium allein. 0,2, 0,5 und 1 *mg* Calcium je *ccm* geben, tropfenweise mit Oxalat versetzt, eine schwache, mittlere und starke Trübung; bei Gegenwart von Farbstofflösung zeigen die Proben gegen oxalatfreie Vergleichslösung eine kaum wahrnehmbare (nach einigem Stehen), eine deutlich erkennbare und eine starke Umfärbung nach Blau.

Calcium neben Strontium. Gegen calciumfreie Strontiumlösung ist der Unterschied gut zu erkennen, wenn die Calciummengen nicht zu gering sind, die heiße Lösung mit einem geringen Überschuß an Oxalat versetzt und einige Zeit stehen gelassen wird.

Bei Mengen von 0,05 *mg* Calcium und 10 *mg* Strontium je *ccm* verfährt man in der folgenden Weise. 5 *ccm* der zu untersuchenden, mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung erhitzt man nach Zusatz von etwa 0,5 *g* festem Natriumthiosulfat zum Sieden. Nun läßt man konz. Ammonsulfatlösung zutropfen, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, und gibt dann die Farbstofflösung zu. Eine auftretende blaue Färbung zeigt Magnesium an. Niederschlag und Flüssigkeit werden annähernd gleichmäßig auf zwei Reagensgläser verteilt. Durch Zusatz von 2—3 Tropfen gesättigter Ammonoxalatlösung zu dem Inhalt des einen Glases — die Flüssigkeiten sind in beiden Gläsern natürlich zunächst gleich gefärbt — färbt sich der Bodenkörper allmählich, schneller beim Erhitzen, blau an. Auf diese Weise ist der Unterschied bei 0,5% Calcium durch Vergleich beider Gläser noch gut wahrzunehmen; bei calciumfreiem Strontium ist sowohl in oxalathaltiger als auch oxalatfreier Lösung der Niederschlag völlig gleich gefärbt.

Wie H. Peil[1]) mitteilt, ist die von M. Stiller[2]) angegebene Methode — Fällung des Kalkes unter Zugabe von festem Oxalat in schwach saurer Lösung — bereits im Analysengang für Portlandzement 1911, ausgearbeitet vom Verein Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten e. V., erwähnt. Auch machte H. Peil[1]) bei einem Vergleich der gravimetrischen und titrimetrischen Kalkbestimmungen ähnliche Beobachtungen. Bei sorgfältigstem Arbeiten beträgt nach ihm der Unterschied zuungunsten der titrimetrischen Arbeitsweise 0,0011%, der in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann. Es ist jedoch notwendig, das krystallisierte Ammonoxalat langsam und vorsichtig in die heiße Lösung zu geben.

Im Hinblick auf die chemische Ähnlichkeit des Phosphat- und Arsenat-Ions haben J. T. Dobbins und W. M. Mebane[3]) die von ihnen seiner Zeit[4]) untersuchte quantitative Fällung des Calciumoxalats bei Gegenwart von Phosphat-Ion jetzt auf das Arsenat-Ion übertragen.

Das sich in ammoniakalischer Lösung bildende Tricalciumarsenat geht, da es ein viel größeres Löslichkeitsprodukt als Calciumoxalat besitzt, in Lösung, wobei es in das Oxalat übergeht. Läßt man die Lösung zur vollkommenen Umwandlung des Calciumarsenats in das Oxalat lange genug stehen, so ist es möglich, das Calciumoxalat in Gegenwart des Arsenat-Ions zu fällen.

Die zu den Versuchen benutzten Lösungen zur Ermittlung der günstigsten Fällungsbedingungen waren 0,1 n-Calciumchloridlösung und annähernd 0,1 n-Lösungen von Dinatriumarsenat und Kaliumpermanganat; zur Fällung wurde eine gesättigte Ammonoxalatlösung verwendet.

Die Oxalatfällung bei Gegenwart des Arsenat-Ions verläuft langsamer als bei Anwesenheit von Phosphat-Ion. Die Titration des Oxalatniederschlags gibt hohe Werte, wenn man der vollkommenen Umwandlung des Arsenats in das Oxalat nur wenig Zeit läßt. Die Fehlerquelle liegt wahrscheinlich in einer Adsorption von Ammonoxalat durch das Arsenat. Hierfür spricht die Tatsache, daß man gute Ergebnisse erhält, wenn man den Niederschlag vor der Filtration entweder 24 Stunden stehen läßt oder wenn die Fällung in schwach ammoniakalischer Lösung vorgenommen wird und man 1 Stunde bei Kochtemperatur digeriert. Ob bei der letzteren Arbeitsweise das Ammoniak vor oder nach dem Zusatz des Fällungsmittels zugegeben wird, ist ohne Belang, dagegen gibt ein Überschuß an Ammoniak hohe Werte. Dies wird auf die verschieden große Adsorptionsfähigkeit des Calciumarsenats in stark oder schwach ammoniakalischen Lösungen zurückgeführt. Diejenigen Niederschläge, die zwischen 4 und 24 Stunden stehen, geben allgemein gute Resultate; zur Erklärung wird die vollkommene Umwandlung des Arsenats in das Oxalat herangezogen. Die zur Fällung günstigste Temperatur liegt zwischen 90 und 100°.

Die Verfasser halten auf Grund ihrer Untersuchungen die folgende Arbeitsweise, bei der sie genaue Werte fanden, für die zweckmäßigste.

---

[1]) Chem. Ztg. **54**, 704 (1930). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 157 (1931). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4285 (1930). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1469 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 383 (1931).

Die Calcium und Dinatriumarsenat enthaltende Lösung wird zunächst mit einem geringen Überschuß an Ammoniak versetzt, zum Kochen erhitzt und dann mit überschüssiger Oxalatlösung gefällt (10 Minuten rühren). Das Gesamtvolumen soll 80—100 *ccm* betragen. Nach 1 Stunde filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit schwach ammoniakalischem Wasser aus und bringt ihn in das Fällungsgefäß zurück. Hier wird er in 30 *ccm* verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 70 *ccm* Wasser verdünnt und mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung nahe dem Siedepunkt titriert. Den Niederschlag umzufällen, ist nicht angebracht, da die hierbei auftretenden Verluste größer sein können als der Fehler, der durch eingeschlossenes Oxalat bedingt wird.

N. Evers[1]) befaßt sich mit der Bestimmung kleiner Calciummengen in Magnesiumsalzen, da die gewöhnlichen Methoden hierzu meist unbefriedigend sind.

Fällung als Oxalat. Bei Anwesenheit von 2 *mg* Calcium in 50 *ccm* Wasser entsteht unter Zusatz von 1 *ccm* verdünnten Ammoniaks und 1 *ccm* einer 2,5%igen Ammonoxalatlösung fast sofort eine Trübung. Enthält die zu untersuchende Lösung gleichzeitig 1 *g* Kochsalz oder Borax, so tritt erst nach 3 Stunden eine geringe Trübung ein; bei Gegenwart von 1 *g* Kalium-Natrium-Tartrat oder Kaliumcitrat bleibt die Trübung ganz aus.

Bei 5 *mg* Calcium tritt unter den obigen Bedingungen ohne Zusatz eines Salzes sofort eine Fällung auf, bei Gegenwart von 1 *g* Kochsalz beinahe sofort. Bei Gegenwart von Borax und Kalium-Natrium-Tartrat entsteht erst nach 30 Minuten eine geringe Trübung und mit Kaliumcitrat bildet sich wie im ersten Fall überhaupt keine Trübung.

Da der Einfluß der Salze auf die Fällung sehr bedeutend war und man bei Gegenwart von Magnesium als Verunreinigung der Calciumsalze weitere Schwierigkeiten erwartete, setzte der Verfasser diese Versuche nicht weiter fort.

Fällung als Oleat. Calciumlösungen geben mit Natriumoleatlösungen eine Opalescenz; 0,01 *mg* Calcium kann auf diese Weise in 50 *ccm* Lösung noch erkannt werden.

Für Magnesium ist dieselbe Prüfung weniger empfindlich, erst 0,6 *mg* lassen sich in 50 *ccm* Lösung nachweisen. Bei Gegenwart von Kaliumcitrat wird innerhalb gewisser Grenzen die Fällung des Magnesiums unterdrückt, die Empfindlichkeit des Calciumnachweises dagegen erhöht.

Für die Calciumbestimmung wurden die folgenden Bedingungen als am zweckmäßigsten gefunden. Zu der 50 *ccm* betragenden neutralen oder schwach alkalischen Calciumlösung gibt man 2 *g* Kaliumcitrat und 0,3 *ccm* einer alkalischen Ölsäurelösung (10 *g* Ölsäure in 200 *ccm* 1%iger Natronlauge).

Bei einem Überschuß des Fällungsmittels nimmt die Trübung ab, für genaue Werte ist ein gewisser Überschuß an Alkali aber wünschens-

[1]) Analyst **56**, 293 (1931).

wert. Um Calciummengen zwischen 0,01 und 0,1 *mg* zu bestimmen, ist diese Methode sehr gut geeignet, wobei Magnesium bis zu 15 *mg* die Reaktion nicht stört. Sind keine anderen Salze vorhanden, so steigt die Opalescenz innerhalb dieser Grenzen mit der Calciummenge. Bei mehr als 1 *mg* Calcium in 50 *ccm* geht die Opalescenz wieder zurück.

Fällung als Sulfat. Durch Fällung mit 25 *ccm* 20%iger (Gewichts%) Schwefelsäure unter Zusatz von 50 *ccm* 95%igen Methylalkohols läßt sich noch 0,1 *mg* Calcium in Gegenwart von 2 *g* Magnesiumsulfat (entsprechend 0,2 *g* Magnesium) erkennen, also bei einem Verhältnis Ca : Mg wie 1 : 2000. Erscheint innerhalb ½ Stunde keine Trübung, so ist weniger als 1 *mg* Calcium anwesend.

Die Prüfungen haben den Nachteil, daß sie von der persönlichen Einstellung des Ausführenden, ob eine Lösung trüb ist oder nicht, stark abhängig sind. Für annähernde Bestimmungen ist die Genauigkeit befriedigend; für genaue Bestimmungen schlägt daher der Verfasser vor, das Calciumsulfat zu wägen. Die gravimetrischen Prüfungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt, nur wurde anstatt 20%iger Schwefelsäure 25%ige benutzt, wodurch die Ergebnisse, wie Versuche zeigen, etwas höher ausfielen. Das auf einen Goochtiegel nach 24 Stunden abfiltrierte Calciumsulfat wäscht man mit 200 *ccm* alkoholischer Schwefelsäure (2 Teile Alkohol + 1 Teil 25%ige Schwefelsäure) aus, glüht es und wägt es als solches. Die erhaltenen Werte sind etwas zu niedrig, aber in Anbetracht der bequemen Arbeitsweise kann ihre Verwendung zur annähernden Bestimmung (as a limit test) für Calcium in Magnesiumoxyd und Carbonat als ganz befriedigend angesehen werden. Chloride üben auf die Ergebnisse nur einen geringen Einfluß aus.

Die Methode wurde auch in Fällen versucht, in denen die Oxalatmethode auf Schwierigkeiten stößt. Da die Gegenwart von Eisen und Phosphorsäure nicht störend wirkt, konnte der Calciumgehalt ohne Schwierigkeit in chemischen Nährpräparaten ermittelt werden.

Über die Bestimmung kleiner Calciummengen neben großen Mengen Magnesia berichtet R. Heilingötter[1]). Magnesiumoxalat wird, wenn auch seine Löslichkeitsgrenze in Ammonoxalatlösungen noch nicht erreicht ist, bei der Oxalatfällung des Kalkes von diesem teilweise eingeschlossen, sodaß die Werte für den Kalk zu hoch werden. Ferner wird der Kalk, da geringe Mengen mit dem Magnesium in Lösung gehen, nicht quantitativ erfaßt. Beide Fehler müssen deshalb bei der Oxalatfällung kompensiert werden.

Nach Th. W. Richards[2]) ist die eingeschlossene Magnesiumoxalatmenge abhängig 1. von der Zeit, die dem Niederschlag zur vollständigen Abscheidung gelassen wird, und 2. von der Dissoziation des Magnesiumoxalats. Durch Wasserstoff-Ionen und durch große Verdünnung der Flüssigkeit, die die Ionisation des Magnesiumoxalats begünstigen, wird der Einschluß des Magnesiums durch das Calciumoxalat verringert. Da

[1]) Chem. Ztg. **56**, 582 (1932). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **28**, 71 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 50 (1902).

das Magnesiumoxalat mit undissoziiertem Ammonoxalat leicht komplexe Salze bildet, kann man, wenn durch Zusatz eines leichter dissoziierbaren Ammonsalzes, z. B. Ammonchlorid, die Dissoziation des Fällungsmittels zurückgedrängt wird, die Magnesiumfällung verhindern.

Mit steigender Temperatur und Konzentration nimmt, wie u. a. M. Bobtelsky und Frau Malkowa-Janowski[1]) durch Versuche festgestellt haben, die Löslichkeit des Magnesiumoxalats in dem Ammonoxalat zu. Sie erreicht ihren Höhepunkt durch Zusatz von 20 *g* Fällungsmittel auf je 100 *ccm* siedender Lösung, wobei etwa 1,2 *g* Magnesiumoxyd als Oxalat in Lösung gehalten werden. Noch günstiger wirkt in dieser Hinsicht Oxalsäure, während Zusätze von Ammonchlorid zur Verhinderung der Okklusion des Magnesiumoxalats ohne Wirkung sind.

Fällt man nach Angabe der beiden letzten Autoren den Kalk mit 20—25 *g* Oxalat je 100 *ccm* und löst man vor dem Filtrieren das mitgerissene Magnesiumoxalat durch Erhitzen bis zum Sieden heraus, so gelingt eine brauchbare Kalk-Magnesia-Trennung durch Anreicherung. Die hierbei in Lösung gehaltene, schon vorher erwähnte Magnesiumoxydmenge entspricht bei Magnesiten etwa einer Einwage von 1,5 *g*.

Nimmt man aber eine Umfällung des Kalkes unter den erwähnten Versuchsbedingungen vor, so kann man größere Einwagen verwenden und erreicht hierdurch, wie R. Heilingötter durch Versuche feststellte, eine größere Genauigkeit. Abweichend von der von Bobtelsky und Frau Malkowa-Janowski angegebenen Methode wurde die erste Kalkfällung mit 20 *g* Oxalat in einem Volumen von 250 *ccm* vorgenommen, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und in gleicher Weise bis zur Erreichung einer konstanten Kalkauswage, aber jeweils mit der halben Menge an Fällungsmittel, umgefällt. Bei Anwendung von 1 *g* des Materials (z. B. von kaustisch gebranntem Magnesit) genügt eine doppelte Fällung, bei größeren Mengen eine 2—3malige Umfällung.

Die so abgeänderte Methode gibt bei magnesiumreichen Materialien etwas zu niedrige, aber immerhin brauchbare Resultate.

L. Szebellédy[2]) gibt eine Trennung und Bestimmung des Calciums und Strontiums an. Das bei 180° getrocknete Nitratgemisch der beiden Metalle wird zuerst mit absolutem Alkohol, nachher wiederholt mit Isobutylalkohol ausgelaugt. Das Extrahieren wird so lange fortgesetzt, bis im letzten Auszug nicht mehr als 5 *mg* Salz gelöst sind. Das in Lösung gegangene Calciumnitrat wägt man nach dem Eindampfen und Trocknen als solches. Das ungelöste Strontiumnitrat wird bei 140° getrocknet und gewogen. Für jeden Auszug bringt der Verfasser bei dem Endergebnis eine Korrektur von 0,2 *mg* an. (Vergl. die Kritik von W. Noll über dieses Verfahren unter Strontium, S. 182.)

Zur Trennung und Bestimmung des Calciums und Bariums benutzt L. Szebellédy[3]) dasselbe Verfahren.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1434 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 460 (1929). — [2]) Magyar chem. Folyoirat **35**, 59 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 274 (1930). — [3]) Magyar chem. Folyoirat **35**, 63 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 274 (1930).

Um Calcium von Eisen und Aluminium zu trennen, soll, wie R. C. Wiley[1]) angibt, eine einmalige R_2O_3-Abscheidung genügen, wenn bei der Fällung der Sesquioxyde der Überschuß an Ammoniak sorgfältig abgedampft wird.

Über eine Bestimmung von Calcium und dessen Trennung von Magnesium mittels Natriumwolframats berichtet D. Katakousinos[2]). Zur quantitativen Fällung des Calciums ist ein bedeutender Überschuß an Natriumwolframat nötig; dieser übt auf das entstandene Calciumwolframat keinen nachhaltigen Einfluß aus, vorausgesetzt, daß die heiße, ammoniakalische Lösung Ammonchlorid enthält. Der weiße Niederschlag entspricht der Zusammensetzung $CaWO_4$, und seine Löslichkeit in Wasser verschiedener Temperaturen steht zu diesen in umgekehrtem Verhältnis. Die Differenz bei zwei oder mehreren Versuchen beträgt etwas mehr als $\pm$ 0,0040 *g* $CaWO_4$, entsprechend $\pm$ 0,0005 *g* Calcium.

R. C. Wiley[3]) benutzt zur Trennung des Calciums vom Magnesium die Molybdatmethode.

Schon im Jahre 1891 haben E. F. Smith und R. H. Bradbury[4]) die Unlöslichkeit des Calciummolybdats und die Löslichkeit des Magnesiummolybdats in Wasser festgestellt. Auf diesen Befund gründet Wiley sein Verfahren zur Trennung des Calciums vom Magnesium, nämlich die Fällung des Calciums mit Molybdat und die Bestimmung des Magnesiums im Filtrat auf gewöhnliche Weise mit Ammoniumphosphat, da das Molybdat die Fällung nicht beeinträchtigt.

Zu seinen Versuchen benutzte der Verfasser Lösungen von Calciumchlorid (ungefähr 0,1 n) und von Magnesiumnitrat (ungefähr 0,15 n); zur Fällung verwendete er entweder eine schwach essigsaure oder ammoniakalische 0,4 n-Lösung von Ammoniummolybdat.

Die zum Kochen erhitzte Lösung von Calciumchlorid und Magnesiumnitrat wurde nach Zusatz von 1—2 Tropfen konz. Ammoniak tropfenweise mit der alkalischen Molybdänlösung in geringem Überschuß gefällt und die Fällung anschließend so lange gekocht, bis die überstehende Flüssigkeit klar war. Nach dem Erkalten filtrierte man das Calciummolybdat in einen gewogenen Goochtiegel, wusch es 10mal mit ungefähr 10 *ccm* heißen destillierten Wassers aus und bestimmte im Filtrat (100—125 *ccm*), ohne einzudampfen, das Magnesium durch doppelte Fällung mit Phosphat. Das ausgewaschene Calciummolybdat wurde etwa 30 Minuten bei 130° getrocknet, dann geglüht und schließlich gewogen.

Die Beleganalysen zeigen — die angewendeten Mengen wurden mit guter Übereinstimmung wiedergefunden —, daß Calcium durch die Molybdatmethode vom Magnesium getrennt werden kann. In schwach essigsaurer Lösung gelingt die Trennung der beiden Elemente in gleich guter Weise.

[1]) Soil Science **29**, 339 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 588 (1930). — [2]) Praktika **4**, 400 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 844 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 127 (1931). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **24**, 2930 (1891).

Da in praktischen Fällen bei der Bestimmung von Calcium neben Magnesium stets Ammonsalze vorhanden sind, wurden von dem Verfasser auch in dieser Richtung Versuche unternommen, und zwar in schwach alkalischen Lösungen. Sie ergaben, daß die Anwesenheit von Ammonsalzen keinen störenden Einfluß auf die Calciumbestimmung mit Molybdat ausübt. Die bei den Versuchen benutzten Calciummengen betrugen höchstens 0,05 *g*, die von Magnesium höchstens 0,073 *g*; das Verhältnis Ca:Mg war 1:1, 4:1, 1:1,5 und 1:3,5.

Das Calciummolybdat fällt als weißer krystallinischer Niederschlag, der sich leicht absetzt; ebenso wie Magnesiumammoniumphosphat haftet er an zerkratzten Stellen des Becherglases und läßt sich dann nur schwer entfernen. Eine bläuliche Farbe des Niederschlags deutet auf eine Reduktion beim Glühen hin. Entsteht das Molybdat erst nach einigen Minuten, so ist es löslicher, als wenn es sofort entsteht; 10—15 Minuten langes Kochen jedoch macht es unlöslich. Filtriert man den Niederschlag auf ein Filter, so muß letzteres für sich verascht werden, da sonst leicht eine Reduktion eintritt. Mit Calciummolybdat gesättigtes Wasser ist hinsichtlich des Molybdat-Ions weniger als 0,00005 n; durch Glühen des Niederschlags nimmt seine Löslichkeit nicht zu. In konz. Mineralsäuren und in starken Basen ist der Niederschlag ebenso wie andere Molybdatniederschläge leicht löslich, sodaß die zur Fällung benutzte Lösung möglichst neutral sein muß.

Wiley zieht die Fällung in schwach alkalischer Lösung vor; in dem Magnesiumniederschlag wurde keine Spur von Molybdän gefunden. Einen großen Überschuß an Fällungsmittel muß man vermeiden; er gibt sich durch eine braune Färbung mit einer gesättigten Lösung von Pyrogallol in Chloroform zu erkennen. Die Prüfung ist nicht entscheidend, wenn nicht die untersuchte Lösung mindestens 10 Minuten gekocht worden ist, denn der Ca-Mo-Niederschlag bildet sich ziemlich langsam.

L. Schreiber[1]) schlägt unter Umgehung der Schwefelwasserstofffällung zur Calcium- und Magnesium-Bestimmung in abgerösteten Blenden folgendes Verfahren vor.

Die mit etwas Wasser angefeuchtete, in einem Kolben befindliche Einwage der Blende (2,5 *g* oder 5 *g*) wird mit 30 *ccm* konz. Salzsäure zunächst über einer Gasflamme und dann noch $^1/_4$ Stunde in einem Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen dampft man unter Zusatz von 5 *ccm* Salpetersäure zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 10 *ccm* Salzsäure auf. Nach kurzer Einwirkung der Säure werden 120 *ccm* heißes Wasser, 2 *ccm* Wasserstoffsuperoxydlösung (1:10) und 60 *ccm* Ammoniak zugefügt. Man filtriert nach etwa 10 Minuten in einen 500 *ccm*-Meßkolben, wäscht den Niederschlag mit schwach ammoniakalischem Wasser aus und löst ihn in einer Mindestmenge warmer 30%iger Salzsäure. Die zweite Fällung wird in der eben angegebenen Weise wiederholt und das Filtrat zum Hauptfiltrat gegeben. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Calciums und Magnesiums im $R(OH)_3$-Niederschlag, andernfalls wiederholt man die Fällung. Enthält die Blende eine genügende Menge Eisen, so

[1]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **13**, 98 (1931).

geht alles As, Sb, Sn, Bi und Pb in den Ammoniakniederschlag; bei geringen Eisenmengen setzt man Eisenlösung zu. Die Cu, Zn, Ca, Mg enthaltende Lösung prüft man, nachdem man sie im Kolben auf Volumen gebracht hat, folgendermaßen auf Blei. 30 *ccm* der Lösung verdünnt man annähernd auf 100 *ccm*, fügt 10 *ccm* Kaliumcyanidlösung (200 *g* Salz auf 1 *l* Wasser) und 2—4 *ccm* einer 2%igen Schwefelnatriumlösung zu. Bei Anwesenheit von Blei entsteht je nach der Menge eine braunschwarze Färbung oder ein schwarzer Niederschlag; Kupfer und Zink werden wegen des Cyankaliums nicht gefällt. Ist die Prüfung positiv ausgefallen, so fügt man einige *ccm* neutrale oder schwach essigsaure 25%ige Ammonacetatlösung zu, sonst fällt man direkt in 200—400 *ccm* der ammoniakalischen Lösung den Kalk bei 60—80° mit einer gesättigten Ammonoxalatlösung.

Geringe Oxalatniederschläge werden zu Calciumoxyd geglüht, größere zu Calciumcarbonat; man kann aber auch den Kalkgehalt titrimetrisch mit Permanganat bestimmen.

Im Filtrat wird der Magnesiumgehalt in der üblichen Weise ermittelt.

Die Bestimmung dauert etwa 4—4½ Stunden und ist sowohl auf abgeröstete Blenden mit mindestens 7% Eisen als auch auf Rohblenden und Galmei (Zinkspat) anwendbar.

Anschließend erwähnt Wiley einige Verfahren, die den gleichen Zweck verfolgen, nämlich die Verkürzung der Arbeitsweise vor der Kalkfällung mit Ammonoxalat.

1. Verfahren von M. Passon[1]). Es beruht auf der Fällung des Calciums als Oxalat in ammoniakalischer Lösung und des Magnesiums mit Alkaliphosphat in Gegenwart von Fe, Al, Mn, die durch Ammoncitrat in Lösung gehalten werden.

2. Verfahren von L. Blum[2]). Die Fällungen sind die gleichen; an Stelle von Citrat wird Ammontartrat oder Ammonbitartrat benutzt.

Bei beiden Verfahren enthält der Oxalatniederschlag jedoch mehr oder minder beträchtliche Mengen der anderen vorhandenen Metalle, sodaß bei genauen Calciumbestimmungen eine Reinigung durch Auflösen in Salzsäure, weiteren Zusatz von Citronensäure oder Weinsäure und nochmalige Fällung mit Oxalat in ammoniakalischer Lösung notwendig ist.

3. Bei dieser Methode werden Zn, Pb, Cu, Fe, Al, Mn durch Fällung mit Schwefelammon entfernt. Man bringt Lösung samt Niederschlag auf Volumen, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrats Calcium und Magnesium wie gewöhnlich. Jedoch ist die Frage, ob alles Calcium und Magnesium in Lösung gegangen ist und nicht zum Teil von dem voluminösen Niederschlag zurückgehalten wird, noch nicht mit Sicherheit geklärt.

Magnesium. Irwin Stone[3]) benutzt zum Magnesiumnachweis ein mit einer 0,01%igen alkoholischen p-Nitrobenzolazoresorcinlösung

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 1153 (1899); vergl. diese Ztschrft. **46**, 176 (1907). — [2]) Diese Ztschrft. **39**, 153 (1900). — [3]) Science **72**, 322 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3060 (1930).

(o, p-Dioxyazo-p-nitrobenzol) getränktes, in trockenem Zustand aufbewahrtes Filtrierpapier. Man bringt 1 Tropfen der zu untersuchenden schwach sauren Lösung auf das Reagenspapier und legt es nach dem Eintrocknen des Tropfens in etwa 1%ige Natronlauge. Ein hierbei entstehender blauer Fleck in rötlichem Feld deutet auf Magnesium hin, der bei Gegenwart von viel Säure im Probetropfen zunächst gelb gefärbt ist. Organische Salze und viel Ammonsalze setzen die Empfindlichkeit herab; Kobalt und Nickel geben ähnliche Färbungen. Es gelingt mit dieser Reaktion, noch etwa 0,005 *mg* Magnesium (entsprechend 1 Tropfen einer Lösung mit 0,1 *mg* im *ccm*) nachzuweisen.

In Mineralien weisen H. Leitmeyer und F. Feigl[1]) Magnesium ebenfalls mit Nitrobenzolazoresorcin nach; sie verwenden hierfür eine Lösung von 0,02 *g* Indikator in 100 *ccm* 2 n-Natronlauge. Gibt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit 3—4 Tropfen der Indikatorlösung, so bildet sich, wenn Magnesium vorhanden ist, eine blaue flockige Adsorptionsverbindung. Nickel, Kobalt, Cadmium, nicht aber Calcium, stören die sehr empfindliche Reaktion (1:1250000). Sind die Mineralien reich an Magnesium, oder enthalten sie in alkalischer Lösung leicht abspaltbares Magnesium, so tritt schon in der Kälte durch wenige Tropfen die Blaufärbung ein; andere Mineralien werden erst beim Kochen der alkalischen Lösung blau gefärbt. Zum Nachweis in Silicaten werden diese mit Flußsäure abgeraucht; den Rückstand behandelt man mit Salzsäure und prüft die Lösung mit dem Indikator. Besser jedoch ist der Aufschluß am Platindraht mit Soda; zu der Lösung der Schmelze in Salzsäure wird dann der Indikator zugesetzt. Ausschütteln der wäßrigen Lsöung mit Chloroform erhöht die Deutlichkeit der Reaktion, wobei an der Grenzschicht ein blauer Ring auftritt.

Auch J. V. Dubský und A. Okáč[2]) verwenden zum qualitativen Nachweis von Magnesium o, p-Dioxybenzolazo-p-Nitrobenzol, das in alkalischer Lösung mit Magnesium eine blaue Adsorptionsverbindung gibt. Nickelsalze geben dieselbe Färbung; Kobaltsalze eine ähnliche.

Eine colorimetrische Magnesiumbestimmung wird von W. A. Hough und J. B. Ficklen[3]) angegeben. (Vergleiche hierzu die S. 199 beschriebene titrimetrische und die gravimetrische Methode der beiden Verfasser.) Die höchstens 50 *ccm* betragende Mg-Lösung wird zunächst mit 20 *ccm* Ammoniak und dann mit genau 60 *ccm* Oxychinolinlösung versetzt. Zur Herstellung der letzteren löst man eine genau abgewogene Menge (etwa 0,5 *g*) 8-Oxychinolin in 100 *ccm* Alkohol und bringt die Lösung auf 1 *l*. Das Mg-Oxychinolat wird abfiltriert, mit wenig verdünntem Ammoniak ausgewaschen und das Filtrat mit destilliertem Wasser auf 150 *ccm* gebracht. Der Farbton des durch überschüssiges Oxychinolin gefärbten Filtrats, der zur Magnesiummenge der Lösung im umgekehrten Verhältnis steht, kann mit der zur Fällung benutzten

[1]) Mineralog. petrograph. Mitt. Abt. B der Ztschrft. f. Krystallogr. usw. **40**, 325 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2676 (1930). — [2]) Chemické Listy **24**, 492 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1951 (1931). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4752 (1930).

Oxychinolinlösung als Standardlösung verglichen werden. Entspricht 1 *ccm* der letzteren 0,0000416 *g* Mg und vergleicht man in einem 100 *ccm*-Colorimeter, so kann die Berechnung nach der Formel

$$\left(60 - \frac{3 \cdot \text{Ablesung}}{2}\right) \cdot 0{,}0000416 \cdot \frac{1\,000\,000}{ccm \text{ der Probe}} = \text{Teile Mg in } 1\,000\,000$$

erfolgen.

Bei Anwendung von 50 *ccm* der Magnesiumlösung, die nicht mehr als 50 Teile Mg in 1000000 enthält, vereinfacht sich die Formel zu

$$1{,}248 \cdot (40 - \text{Ablesung}) = \text{Teile Mg in } 1000000$$

oder

$$49{,}92 - (1{,}248 \times \text{Ablesung}) = \text{Teile Mg in } 1000000.$$

Die Methode liefert für Mengen von 0,0005 *g* Magnesium bis zu dem zehnfachen Betrag, wenn von den größeren Mengen entsprechende Teile genommen werden, sehr genaue Werte.

J. Clarens und J. Lacroix[1]) berichten über eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Magnesium in Gegenwart freier Säure und von Alkalimetallen, die darauf beruht, daß mit einem Überschuß von 0,1 n-Na_2CO_3-Lösung das Magnesium quantitativ ausgefällt und der Überschuß der 0,1 n-Lösung mit 0,1 n-Salzsäure zurücktitriert wird. Die quantitative Fällung gelingt, wenn man die zu untersuchende Lösung 10 Minuten lang bei Gegenwart einiger *mg* gefällter und lufttrockener Tonerde mit einem Überschuß von Na_2CO_3-Lösung kocht. Zur Erläuterung wird folgendes Beispiel angegeben. 0,620 *g* Magnesium wurden in einem geringen Überschuß Salzsäure gelöst; die Lösung wurde auf Volumen (500 *ccm*) gebracht, sodaß 10 *ccm* hiervon 10,2 *ccm* einer 0,1 n-Lösung entsprachen. 5 *ccm* der Lösung (also 5,10 *ccm* 0,1-Lösung) verdünnte man mit ungefähr 50 *ccm* Wasser, fügte einige Tropfen Methylrotlösung zu und neutralisierte in der Siedehitze genau mit 0,68 *ccm* 0,1 n-Kalilauge; zur Lösung gab man nun 10 *ccm* Sodalösung, entsprechend 10,10 *ccm* einer 0,1 n-Lösung und kochte. Hierbei entstand ein sehr deutlicher Niederschlag. Jetzt setzte man 30 *mg* Tonerde zu. Der zunächst gelatinöse Niederschlag flockte aus und setzte sich leicht zu Boden, wenn vorher kurze Zeit gekocht wurde. Man brachte auf Volumen (105 *ccm*), filtrierte und titrierte in 100 *ccm* das überschüssige Natriumcarbonat mit 4,80 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zurück; für die 105 *ccm* brauchte man also 5,04 *ccm*. Der Magnesiumgehalt ergab sich aus dem Verbrauch von 10,10 − 5,04 = 5,06 *ccm* 0,1 n-Lösung gegenüber dem theoretischen Wert von 5,10. Ist in der zu titrierenden Lösung gleichzeitig Kalk vorhanden, fällt dieser natürlich mit.

Die Methode, Magnesium und Calcium unter Verwendung titrierter Lösungen von KOH und $Ca(OH)_2$ und passender Indikatoren zu trennen, wie dies von verschiedenen Seiten vorgeschlagen wurde, lieferte bei einer Nachprüfung keine befriedigenden Ergebnisse. Die Verfasser halten es für ratsamer, in einer Probe beide Metalle zusammen zu fällen, und in einer anderen den Kalk titrimetrisch nach der Calciumoxalatmethode zu bestimmen.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 667 (1932).

Zur titrimetrischen Bestimmung des Magnesiums mittels 8-Oxychinolins benutzt H. Fredholm[1]) eine 1%ige alkalische Lösung von Natrium-8-Oxychinolat, die durch Auflösen von 1 *g* Oxychinolin in 100 *ccm* 0,1 n-Natronlauge hergestellt wird. Die höchstens 25 *mg* enthaltende und möglichst neutral reagierende Magnesiumlösung wird nach dem Verdünnen auf 100 *ccm* zunächst bei 70—80° mit 3 *g* Ammonchlorid versetzt; hierzu gibt man tropfenweise die alkalische Oxychinolinlösung zu und kocht 3—4 Minuten. Das entstandene Magnesiumoxychinolat wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert, ausgewaschen und in 2 n-Salzsäure gelöst. Die Lösung versetzt man mit einigen *g* Bromkalium und einigen Tropfen Methylrotlösung, fügt bis zum Umschlag nach Gelb 0,1 n-Bromatlösung zu und schließlich etwas jodatfreies Jodkalium. Das freigemachte Jod wird mit Thiosulfat zurücktitiert.

Die Fällung des Magnesiums mit Oxychinolin und die Titration des Oxinniederschlags mit 0,1 n-Kaliumbromidbromatlösung wendet H. Eckstein[2]) bei Dolomit, Magnesit, Erzen und Schlacken an. Die in sehr kurzer Zeit (2—3 Stunden) auszuführende Methode liefert sehr genaue Werte. 2,5 *g* der gepulverten Substanz werden bis zur Abscheidung des R_2O_3-Niederschlags wie üblich behandelt. Die eisen- und aluminiumfreie alkalische Lösung wird auf Volumen gebracht. Hiervon nimmt man bei Dolomit und Magnesit 20 *ccm*, entsprechend 0,1 *g*, bei Erzen und Schlacken 0,5 *g*. Die auf 100 *ccm* verdünnte und mit 3—5 *g* Ammonchlorid versetzte Lösung wird nach Zusatz von 15 *ccm* 3%iger Oxychinolinlösung und 2 *ccm* konz. Ammoniak zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit heißem ammoniakhaltigen Wasser löst man das Oxychinolat in verdünnter Salzsäure und fällt nochmals mit Oxychinolin. In magnesiaarmen Erzen genügt eine einmalige Fällung. Den Niederschlag löst man wieder in Salzsäure und titriert nach R. Berg[3]) mit 0,1 n-Kaliumbromidbromatlösung unter Verwendung einer 1%igen Lösung von Indigocarmin als Indikator.

Eine weitere titrimetrische Mg-Bestimmung geben W. A. Hough und J. B. Ficklen[4]) an (vergl. auch die colorimetrische und die gravimetrische Methode der beiden Verfasser), und zwar für Mengen von 0,0001—0,0050 *g*. Mengen bis zu 0,0025 *g* lassen sich hiernach sehr gut bestimmen; bei Titrationen mit Mengen über 0,0025 *g* ist der Endpunkt infolge von gefärbten Oxydationsprodukten, die mit der Lösung einen braunen Farbton bilden, nur schwer zu erkennen. In diesem Fall kann die Lösung auf Volumen gebracht und in einem aliquoten Teil, der innerhalb der Grenzen von 0,0001—0,0025 *g* liegt, das Magnesium bestimmt werden; oder aber man wendet die im Anschluß beschriebene gravimetrische Methode der beiden Autoren an; diese verdient den Vorzug. Die titrimetrische Bestimmung führt man folgendermaßen aus: Die etwa 50—150 *ccm* betragende Magnesiumlösung wird mit 20 *ccm* Ammoniak

[1]) Svensk Kemisk. Tidskrift **44**, 79 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3470 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **55**, 227 (1931). — [3]) Diese Ztschrft. **71**, 23 (1927). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 4752 (1930).

versetzt, auf 70° erhitzt und mit einer alkoholischen Lösung von 8-Oxychinolin gefällt; (man löst 0,5 *g* in 100 *ccm* Alkohol und verdünnt auf 1 *l*). Den mit Ammoniak ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit 100 *ccm* heißer n-Schwefelsäure und titriert mit Permanganatlösung (4,17 *g* im *l*), bis die blaßrote Färbung etwa 2 Minuten bestehen bleibt. Gegen Ende der Titration setzt man jedesmal 0,5 *ccm* der Permanganatlösung auf einmal zu und beobachtet mit der Uhr das Verschwinden der Färbung. 1 *ccm* der $KMnO_4$-Lösung entspricht 0,0001 *g* Magnesium.

Bei der gravimetrischen Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin benutzen W. A. Hough und J. B. Ficklen[1]) dieselbe Arbeitsweise zur Fällung des Magnesiumoxychinolats wie bei der Titrationsmethode; auch die verwendete Oxychinolinlösung ist die gleiche. 1 Teil Mg braucht zur Fällung etwa 12 Teile Oxychinolin. Nach dem Auswaschen mit schwach ammoniakhaltigem Wasser wird das Oxychinolat etwa 30 Minuten im Porzellantiegel stark geglüht und der Rückstand (MgO) gewogen. R. Strebinger und W. Reif[2]) filtrieren den Niederschlag in eine Preglsche Filterröhre, trocknen ihn etwa 20 Minuten bei 105° und wägen als $Mg(C_9H_6ON)_2 . 2\,H_2O$ ebenso wie auch R. Berg[3]).

Die angegebene Methode liefert für Mengen von 0,0010 *g* bis zu den höchsten Konzentrationen sehr gute Werte. Die bei kleineren Mengen bisweilen auftretende geringe Abweichung wird durch Wägefehler, geringe Löslichkeit des Salzes, Verstäuben beim Glühen und eine mögliche Gewichtsverschiedenheit der Filterasche begründet. Calcium muß vorher als Oxalat gefällt und abfiltriert werden.

Die gravimetrische, die titrimetrische und die colorimetrische Methode eignen sich nach der Meinung der Verfasser zur Bestimmung von Magnesium in verdünnten Lösungen und besonders in Kesselspeisewasser.

Mit der Frage der Magnesiumbestimmung in Portlandzement und ähnlichen Materialien mit höchstens 5,4% Mg haben sich J. C. Redmond und H. A. Bright[4]) eingehend befaßt, da die Phosphatmethode in diesen Fällen besonders für technische Analysen zu zeitraubend ist.

Sie wendeten sich der Bestimmung mit Oxychinolin zu, und zwar vor allem der Titration des Magnesiumoxychinolats[5]), da diese unter geeigneten Bedingungen, und zwar in viel kürzerer Zeit ebenso genaue Werte liefert wie die gewichtsanalytischen Methoden. Für die Versuche gingen die Verfasser von einer $MgCl_2$-Lösung aus, deren Gehalt durch Fällen des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat und Glühen zu Pyrophosphat ermittelt wurde. Die Titrationsmethode und die hierzu erforderlichen Lösungen werden bei der Methode für Portland-

[1]) a. a. O. — [2]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 319 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 352 (1930). — [3]) Diese Ztschrft. **71**, 23 (1927). — [4]) Bureau Standards Journ. Research Paper **6**, Nr. 265, S. 113 (1931). — [5]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927); **71**, 23, 122, 369 (1927).

zement (s. u.) angegeben. Vorversuche ergaben, daß beim Kochen das Oxychinolat in die Höhe klettert, daß Oxychinolin sich hierbei verflüchtigt, und daß das Unterlassen des Kochens zu niedrige Werte bedingt. Die Fällung wird durch Rühren beschleunigt. Weiter wurde festgestellt, daß bei einem Überschuß von Oxychinolin die Ergebnisse zu hoch werden und daß die für die vollständige Fällung erforderliche Zeit von den Bedingungen abhängig ist, unter denen das Chinolin zugegeben wird. In allen Fällungen benutzte man ein Volumen von 350 *ccm*, eine Flüssigkeitsmenge, wie sie bei der Analyse des Portlandzements nach der Kalkfällung vorhanden ist. Ebenso enthielten die Lösungen Ammonsalze und etwas Oxalat, um die Bedingungen bei der Magnesiumfällung im Portlandzement einzuhalten. Auf Grund ihrer Versuche halten die Verfasser folgende Fällung mit Oxychinolin für am zweckmäßigsten. Zu der neutralen oder schwach ammoniakalischen 60—70° warmen Mg-Lösung wird die Oxychinolinlösung auf einmal zugegeben, dann fügt man für je 100 *ccm* Flüssigkeitsvolumen 3—4 *ccm* Ammoniak zu und rührt die Flüssigkeit 10—15 Minuten. Die angegebenen Beleganalysen zeigen, daß die verwendeten Magnesiummengen von 0,0048 bis 0,0288 *g* mit sehr guter Übereinstimmung wiedergefunden werden. Der geringe positive Fehler rührt wahrscheinlich von eingeschlossenem Fällungsmittel her und kann vermieden werden, wenn der Niederschlag, ehe man ihn löst und titriert oder ihn wägt, bei 130—140° getrocknet wird, da bei dieser Temperatur das Fällungsmittel flüchtig ist.

Bei Zementanalysen braucht die Kieselsäure nicht abgeschieden zu werden, auch genügt eine einmalige Fällung von R_2O_3 und Ca. Die in beiden Niederschlägen enthaltene kleine Menge Magnesium kann vernachlässigt werden, da dieser geringe Verlust, durch die Neigung der Methode, um einige Dezimilligramm zu hohe Werte zu liefern, ausgeglichen wird. Die von den Verfassern mit einem tonhaltigen Kalkstein des Bureau of Standards ausgeführten Analysen ergaben im Mittel bei einer Einwage von 0,5 *g* oder 0,8 *g* den theoretischen Wert von 2,18% MgO. Der Kalkstein wurde zunächst 30 Minuten bei 1100° in einem Platintiegel geglüht, wodurch er eine dem Portlandzement ähnliche Zusammensetzung bekam.

Nach der folgenden Methode kann die Bestimmung von Magnesium in Portlandzement oder Kalkstein in 1½—2 Stunden ausgeführt werden. Die in einem 400 *ccm*-Becherglas befindliche Probe von 0,5 *g* wird nach Zusatz von 10 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) langsam erhitzt. Unzersetzte Teilchen werden durch einen abgeplatteten Glasstab zerdrückt. Nach vollständigem Aufschluß verdünnt man mit heißem Wasser auf 150 *ccm*, fügt zunächst 3 Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen Methylrotlösung und dann Ammoniak (D 0,90) bis zum Umschlag in Gelb zu und kocht 1—2 Minuten. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag ohne Verzug abfiltriert und mit heißer 2%iger Ammonchloridlösung ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von 1 *ccm* Ammoniak (D 0,90) zum Sieden erhitzt, und der Kalk durch 2—3 Minuten langes Kochen mit 25 *ccm* einer

4%igen Ammoniumoxalatlösung ausgefällt. Den Niederschlag filtriert man nach einiger Zeit ab und wäscht ihn 5—6 mal mit warmem Wasser aus. Das etwa 350 *ccm* betragende Filtrat versetzt man nach dem Erwärmen auf 60—70° zunächst mit 20 *ccm* einer Oxychinolinlösung und fügt dann für je 100 *ccm* 4—5 *ccm* Ammoniak zu. 10—15 Minuten langes Rühren beschleunigt die Fällung. (Zur Herstellung der Oxychinolinlösung löst man 25 *g* des Salzes in 60 *ccm* Eisessig und verdünnt nach vollständiger Lösung mit kaltem Wasser auf 2 *l*. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 1,6 *mg* MgO). Nachdem das Oxychinolat sich abgesetzt hat, wird filtriert und der Niederschlag mit heißem verdünnten Ammoniak (1:40) ausgewaschen. Man löst ihn in 50—75 *ccm* heißer verdünnter Salzsäure (1:9), verdünnt die erhaltene Lösung auf 200 *ccm* und versetzt mit 15 *ccm* Salzsäure (D 1,19). Nun läßt man nach dem Abkühlen auf 25° aus einer Bürette 25 *ccm* einer Bromidbromatlösung von bekanntem Gehalt zufließen, gibt sofort 10 *ccm* Jodkaliumlösung zu und titriert das freiwerdende Jod wie üblich unter Zusatz von 2 *ccm* Stärkelösung mit Thiosulfatlösung zurück. Durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Bromidbromatlösung wird nach der Gleichung

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,Br_2$$

Brom frei, das mit dem in Lösung befindlichen Oxychinolin Dibromoxychinolin bildet

$$C_9H_7OH + 2\,Br_2 = C_9H_5OHBr_2 + 2\,HBr.$$

Der Überschuß an freiem Brom macht aus der Jodkaliumlösung Jod frei, das titriert wird.

Die zur Titration benutzten Lösungen sind:

1. 0,2 n-Kaliumbromidbromatlösung. 20 *g* KBr und 5,57 *g* $KBrO_3$ werden zu 1 *l* gelöst. Der Gehalt der Lösung wird mit gestellter Thiosulfatlösung bestimmt. Zu 200 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) gibt man genau 25 *ccm* der Bromidbromatlösung, fügt sofort 10 *ccm* Jodkaliumlösung zu und titriert mit der Thiosulfatlösung unter Zusatz von 2 *ccm* Stärkelösung.

2. 0,1 n-Thiosulfatlösung. 25 *g* Thiosulfat ($Na_2S_2O_3.5\,H_2O$) werden zu 1 *l* gelöst. Die Lösung stellt man gegen 0,1 n-Jodlösung, die selbst gegen arsenige Säure Nr. 83 des Bureau of Standards gestellt wird. 1 *ccm* einer genau 0,1 n-Lösung entspricht 0,504 *mg* MgO.

3. 25%ige Jodkaliumlösung.

4. Stärkelösung. 5 *g* lösliche Stärke und 2,5 *g* Salicylsäure werden in 1 *l* Wasser gelöst.

Der Prozentgehalt an Magnesia ergibt sich aus der Formel:

$$\%\,MgO = (B - C).A.\frac{100}{E}$$

A = dem 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entsprechenden MgO in *g*.
B = *ccm* der 25 *ccm* Bromidbromatlösung äquivalenter Thiosulfatlösung.
C = *ccm* Thiosulfatlösung, die zur Titration des Niederschlags nötig waren.
E = *g* Einwage.

Z. B. 25 *ccm* Bromidbromatlösung (B) sind 49,85 *ccm* einer 0,1008 n-Thiosulfatlösung äquivalent und zur Titration des Niederschlags werden 13,45 *ccm* (C) verbraucht. Einwage 0,5 *g*.

$$(49{,}85 - 13{,}45) \cdot 0{,}000508 \cdot \frac{100}{0{,}5\,g} = 3{,}70\,\%\ \mathrm{MgO}.$$

Über das Fällen und Glühen von Magnesiumammoniumphosphat haben J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell[1]) Versuche angestellt. Sie gingen von einer Magnesiumchloridlösung aus, die sie sich aus dem reinsten verfügbaren Salz durch Auflösen in verdünnter Salzsäure hergestellt hatten. Der Mg-Gehalt wurde ermittelt durch Wägen als Oxyd oder Sulfat. Zum Vergleich wurde die von ihnen empfohlene Wägung als Pyrophosphat ausgeführt.

1. Als Oxyd. Bestimmte Mengen der Lösung dampft man mit einer Aufschlämmung von Quecksilberoxyd ein und glüht bis zum konstanten Gewicht bei 1150—1250°. Es ist ziemlich schwierig, Gewichtskonstanz zu bekommen, was z. T. durch Einschluß von Gasen beim Glühen veranlaßt wird. Die geglühte Magnesia ist frei von Ca, P, Chlorid, Sulfat und Hg.

2. Als Sulfat. Die Lösung wird mit 1 *ccm* Schwefelsäure in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und bei 700—750° konstant geglüht. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird ein zweites Mal wiederholt, wobei die Ergebnisse die gleichen bleiben.

3. Als Pyrophosphat. Die annähernd neutrale und höchstens 0,10 *g* Mg enthaltende Lösung bringt man nach Zusatz von 5—10 *ccm* Salzsäure auf ein Volumen von 125—150 *ccm*. Die in Eiswasser gekühlte Lösung wird dann mit 10 *ccm* frisch bereiteter Diammoniumphosphatlösung [25 *g* $(NH_4)_2HPO_4$ auf 100 *ccm*] und unter Rühren langsam mit Ammoniak versetzt, bis sie gegen Lackmus alkalisch reagierte. Man rührt kurze Zeit, fügt 5—10 *ccm* Ammoniak zu und rührt wieder. Nach frühestens 4 Stunden wird filtriert und der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:19) ausgewaschen. Nun löst man das Magnesiumammoniumphosphat in 50 *ccm* warmer verdünnter Salzsäure (1:9), wäscht das Filter mit heißer Salzsäure (1:99) aus, verdünnt die Lösung auf 125 bis 150 *ccm* und fällt nach Zusatz von ½—1 *ccm* der Phosphatlösung in der oben angegebenen Weise. Nach 4—24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, und wie vorher ausgewaschen. Man verkohlt ihn vorsichtig im Platintiegel, glüht bei annähernd 900° die Kohle weg und dann im Muffelofen bei 1100°. Eine bei einer Analyse etwa vorhandene geringe Menge von Fe, Cr, Ti, Z, Sn braucht, wenn Ammonacetat zugefügt wird, nicht entfernt zu werden[2]). Die erhaltenen Resultate nach Methode 2 und 3 zeigten eine sehr gute Übereinstimmung; nach Methode 1 waren sie durchschnittlich etwas höher.

---

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **5**, Nr. 200, S. 286 (1930). — [2]) G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman, Ind. Eng. Chem. **15**, 44, 171 (1923); vergl. diese Ztschrft. **85**, 293 (1931).

Die über die Löslichkeit des Mg-NH_4-Phosphats bei der Magnesiumfällung angestellten Versuche ergaben, daß bei 6maligem Fällen die Ergebnisse nur um 0,3 *mg* niedriger waren als die theoretischen.

Die Versuche über das Glühen des Magnesiumphosphats zu Pyrophosphat ließen folgendes erkennen. Durch längeres Glühen bei 1100° erleidet das Pyrophosphat keinen Gewichtsverlust, jedoch müssen für den des Platintiegels Korrekturen angebracht werden. Bei ungefähr 1200° tritt bei $Mg_2P_2O_7$ eine Abnahme des Gewichtes ein, die mit steigender Temperatur zunimmt. Geringere Mengen (bis zu 0,3 *g*) werden schneller konstant als größere. Die mit einem großen Überschuß von Diammoniumphosphat gefällten Niederschläge müssen längere Zeit bei 1100° bis zum konstanten Gewicht geglüht werden, sodaß wieder durch den Gewichtsverlust des Tiegels hervorgerufene Korrekturen nötig sind. Hierdurch ergibt sich die Notwendigkeit, 2 Fällungen vorzunehmen und bei der letzten einen großen Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden. Es genügen 0,5 bis 1 *ccm* der Phosphatlösung, entsprechend 0,12—0,25 *g* des Salzes.

Zum Schluß wurden von den Autoren noch Glühversuche angestellt, um das Verhalten von Mg-NH_4-Phosphatniederschlägen zu vergleichen, die sowohl bei der Phosphor- als auch bei der Magnesiumbestimmung erhalten werden. Es zeigt sich, daß, sobald das konstante Gewicht erreicht ist, sich die Werte beider durch weiteres Glühen bei 1100° in keinem Fall ändern; allerdings muß hier wieder die Korrektur für den Tiegel in Rechnung gesetzt werden. Bei 1200° tritt in beiden Fällen ein sehr geringer Gewichtsverlust ein. Bei der Phosphorbestimmung wird das Pyrophosphat schneller konstant als bei der Magnesiumbestimmung. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Bildung einer Verbindung, die einen Überschuß an Phosphat enthält wie $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$. Beim Glühen bildet sich zunächst Magnesiummetaphosphat $Mg(PO_3)_2$, wodurch die Werte leicht zu hoch werden, und erst bei längerem Glühen oder durch Glühen bei höherer Temperatur entsteht $Mg_2P_2O_7$.

G. A. Pantschenko[1]) gibt eine indirekte Bestimmung von $MgCO_3$ in Gegenwart von $CaCO_3$ an, die sich für Kalkstein und Dolomit eignet. Die Einwage wird in Säure gelöst und der Überschuß mit Borax oder Natronlauge zurücktitriert; hierdurch ermittelt man die Gesamtmenge an Magnesium- und Calciumcarbonat, als Calciumcarbonat ausgedrückt. Das Calcium wird mit titrierter Oxalsäure gefällt und deren Überschuß mit Permanganat zurückbestimmt.

Eine Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium bei Metallanalysen kann nach G. Kalikinski[2]) folgendermaßen vorgenommen werden. Die Mg, K und Na enthaltende Lösung wird nach dem Erwärmen mit Ammonchlorid und Phosphorsäure versetzt. Nach dem Abfiltrieren des Magnesiumphosphats dampft man das Filtrat mit $CaCO_3$ ein und glüht den Rückstand. Dieser wird mit Wasser aufgenommen;

[1]) Ukrain. chem. Journ. **5**, Wissensch. Teil, 187 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1793 (1931). — [2]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **62**, 1355 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3818 (1930).

man filtriert das unlösliche Tricalciumphosphat ab und scheidet in dem in zwei Teile geteilten Filtrat das überschüssige Calcium einmal mit Kalium- und einmal mit Natriumcarbonat ab. In der kalkfreien Lösung weist man dann das Natrium, bezw. Kalium nach.

Barium, Strontium, Calcium, Magnesium nebeneinander. Zum Nachweis der Erdalkalimetalle nebeneinander schlagen P. Agostini und R. Abbiate[1]) zwei Wege vor.

1. In einem Teil der vom Bariumchromat abfiltrierten Lösung wird nach Zusatz von CO_2-freiem Ammoniak auf Sr ($SrCrO_4$) geprüft. In dem anderen Teil fällt man das Calcium in der Siedehitze mit Ferrocyankalium. Zuvor wird CrO_4'' mit Hydrazinchlorhydrat zu Cr''' reduziert und mit Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt.

2. Diese Methode ist besonders für kleine Calciummengen geeignet. Etwa 0,1 *g* des Carbonatniederschlags behandelt man mit 50 *ccm* 25%iger Ammonsulfatlösung und erhitzt zum Sieden. Hierbei fallen Barium und Strontium als Sulfate aus, während das Calcium als Ammonium-Calcium-Sulfat in Lösung bleibt. Es läßt sich mit Ammonoxalat in der üblichen Weise identifizieren. Den übrigen Teil des Carbonatniederschlags löst man in Essigsäure und fällt Barium und Strontium als Chromate.

Sind PO_4''', C_2O_4'', BO_3''' und F' vorhanden, so empfehlen die Verfasser, die Erdalkalien mit der Schwefelammongruppe auszufällen. Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlags wird nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs und Oxydieren des Eisens mit Salpetersäure mit Ammon-sulfat, -phosphat, -oxalat, -chlorid und Ammoniak versetzt. Der Ba, Sr, Ca, Mg enthaltende Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure behandelt. Hierbei bleibt Bariumsulfat im Rückstand. Im Filtrat werden Strontium und Calcium nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol als Sulfate gefällt. Die weitere Analyse erfolgt nach der Carbonatschmelze des Sulfatniederschlags in der bekannten Weise.

P. E. Williams und H. T. Briscoe[2]) geben eine Trennung und Identifizierung der Erdalkalimetalle an, die darauf beruht, daß die Carbonate bei Gegenwart von Aceton gefällt werden. Die Fällung wird in 10 *ccm* der Ausgangslösung unter Zusatz von 15 *ccm* Aceton und 15 *ccm* 9 n-Ammoncarbonatlösung vorgenommen. Man löst die Carbonate in verdünnter Essigsäure und nimmt nach dem Eindampfen zur Trockne mit 2 *ccm* 6 n-Essigsäure, 10 *ccm* Wasser und 3 *ccm* 3 n-Ammonacetatlösung auf.

In der Lösung wird das Barium wie gewöhnlich mit Kaliumchromat gefällt. Das Strontium scheidet man im Filtrat hiervon als Strontiumchromat ab, nachdem man zuvor konz. Ammoniak bis zur Gelbfärbung und 25 *ccm* Aceton zugesetzt hat; im Filtrat davon wird das Calcium als Oxalat und im weiteren Filtrat das Magnesium mit Phosphat gefällt.

[1]) Annali Chim. Appl. **20**, 229 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2806 (1930). — [2]) Chem. News **145**, 177 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2995 (1932).

Magnesium läßt sich von den Alkalien durch Fällung mit Ammoncarbonat bei Gegenwart von Aceton und Chlorammon trennen.

Nach Angabe der Verfasser gelingt es, Strontium vom Calcium als p-Toluate in 94%igem Aceton zu trennen. Strontium gibt mit gesättigter p-Toluylsäure nach Zusatz eines Tropfens 6 n-Ammoniak einen Niederschlag, Calcium dagegen nicht.

Da Calciumnitrat in Aceton wesentlich leichter löslich ist als die beiden anderen Nitrate, kann man diese Eigenschaft zu seiner Trennung von Barium und Strontium benutzen. In einer essigsauren, ammonacetathaltigen Lösung von Barium- und Strontiumnitrat gibt ersteres mit Chromat einen Niederschlag, letzteres wird dabei nicht gefällt.

A. W. Filossofow[1]) stellt fest, daß zur volumetrischen Bestimmung von Erdalkalicarbonaten, insbesondere des Calciumcarbonats, wie sie bei der Zementherstellung angewendet wird, ein Kochen der Lösung von 3 Minuten als vollkommen ausreichend gelten kann. W. Fischbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

C. von der Heide. R. Strohecker.

Wein. Kalium und Weinsäure im Wein bestimmt J. Dubaquié[2]) in folgender Weise:

a) Bestimmung des Kaliums: In ein Schleudergefäß von 100 *ccm* Inhalt gibt man 25 *ccm* Most oder Wein und 1 *ccm* 25%ige Ammonacetatlösung. Unter fleißigem Schütteln setzt man tropfenweise 25 *ccm* einer 5%igen alkoholischen Weinsäurelösung hinzu. Die bald einsetzende Fällung ist nach 3 Stunden beendet; durch Schütteln mit Glasperlen kann sie beschleunigt werden. Schließlich zentrifugiert man 5 Minuten mit 1500 Umdrehungen. Man gießt ab, rührt den Niederschlag auf in 50 *ccm* 50%igem Alkohol, der mit Ammonbitartrat gesättigt ist, zentrifugiert von neuem und gießt wieder ab. Der Niederschlag wird in heißem Wasser gelöst und mit einer eingestellten Lauge gegen Lackmus titriert. Man erhält so die Gesamtmenge an Kalium- und Ammoniumbitartrat. Zur titrierten Lösung gibt man etwa die gleiche Menge an Lauge hinzu, die man zur Titration verbraucht hat, und dampft auf die Hälfte ein, wodurch das Ammoniak völlig ausgetrieben wird. Den Alkaliüberschuß ermittelt man durch direkte Titration mit einer Säure. Hieraus berechnet man die Ammoniummenge. Zieht man diesen Wert von der zuerst ermittelten Summe von Kalium + Ammonium ab, so ergibt sich der Wert für das Kalium.

b) Bestimmung der Weinsäure: Zu 25 *ccm* Most oder Wein gibt man 1,5 *ccm* Eisessig, 1 *ccm* 10%ige Kaliumacetatlösung, 1 *g* feingepulvertes

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 532 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1806 (1932). — [2]) Ann. falsific. **25**, 280 (1932).

Kaliumchlorat (chlorate de potasse) und 10 *ccm* 95%igen Alkohol. Dann läßt man 48 Stunden an einem kühlen Ort stehen. Längeres Schütteln mit Glasperlen beschleunigt die Fällung. Man zentrifugiert, dekantiert und wäscht mit 50 *ccm* 50%igem Alkohol, der mit Kaliumchlorat gesättigt ist. Man titriert gegen Phenolphthalein.

Zur Weinsäurebestimmung im Wein empfehlen P. Berg und S. Schmechel[1]) folgendes Verfahren: In 50 *ccm* Wein werden 15 *g* Kaliumchlorid unter Rühren und gelindem Erwärmen gelöst; dann fügt man 2 *ccm* Eisessig und 1 *ccm* Kaliumacetatlösung hinzu und kühlt mittels Eis und Kochsalz bis unter 0° ab. Hierauf setzt man allmählich unter stetem Umrühren zuerst tropfenweise, dann in dünnem Strahl 100 *ccm* auf 0° abgekühlten 96%igen Alkohol hinzu, wobei die Temperatur des Gemisches nicht über 5° steigen darf. Nach einiger Zeit nimmt man das Becherglas aus der Kältemischung und bewahrt es im Eisschrank auf. Am anderen Tag filtert man durch einen Glasfrittetiegel (1 G 4). Gewaschen wird das Becherglas und dann der Niederschlag der Reihe nach mit je 12—15 *ccm* Alkohol, Alkohol-Äther (1 : 1), Äther und Alkohol. Schließlich bringt man den Niederschlag mit heißem Wasser ins Becherglas zurück, erhitzt zum Sieden und titriert mit 0,1 n-Lauge unter Verwendung von Lackmuspapier. Verbraucht man a *ccm* 0,1 n-Lauge, so sind 0,3 a *g* Weinsäure in 1 *l* Wein enthalten.

Über eine Nachprüfung des Verfahrens der Weinsäurebestimmung in Most und Wein berichtet F. Seiler[2]). Er bestätigt die Angaben von P. Berg und J. Müller[3]), daß 1 Mol. freier Weinsäure auch den Zusatz von 1 Mol. Kaliumacetat erfordert, wenn die Fällung vollständig sein soll. Zu bemerken ist dabei, daß diese Beobachtung schon von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner[4]) gemacht wurde.

Über das Verhältnis von Weinsäure zu freier Säure bei Naturmosten der Jahrgänge 1930 und 1931 an der Mosel, Saar und Ruwer berichtet F. Seiler[5]). Er fand, daß im großen und ganzen der Weinsäuregehalt im Jahre 1930 etwa 50% des Gehalts an freier Säure betrug, während im Jahre 1931 der Weinsäuregehalt etwas niedriger war:

	1930	1931	
Mittelmosel	52,5	45,5	Weinsäure in % der freien Säure
Saar	50,6	48,3	
Ruwer	49,8	46,7	

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 348 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 285 (1932). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **52**, 259 (1926); vergl. diese Ztschrft. **72**, 284 (1927). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **11**, 1143 (1898) und **12**, 6 (1899). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 278 (1932).

Th. von Fellenberg und Stan. Krauze[1]) berichten über ein natürliches Vorkommen von Benzoesäure im Wein. Wie schon J. L. Chelle[2]) in Naturweinen Benzoesäure auffand, so vermochten auch diese Forscher in manchen Weinen Benzoesäure nachzuweisen, wenn sie von 200 *ccm* Wein ausgingen. Dabei ergab sich, daß die Reaktion sich erheblich verstärkte, wenn man die Weine wochenlang in angebrochenen Flaschen aufbewahrte. Nach ihrer Ansicht bildet sich die Benzoesäure durch einen Oxydationsvorgang beim Kahmig- oder Stichigwerden der Weine, vielleicht aus Gerbstoffen oder aus ihnen nahestehenden Verbindungen.

Milchsäure. L. Benvegnin und E. Capt[3]) vergleichen in einem Beitrag zum Studium verschiedener Verfahren der Milchsäurebestimmung in Mosten und Weinen insbesondere die Verfahren von W. Möslinger[4]), von Th. v. Fellenberg[5]) und von G. Bonifazi[6]). Durch eingehende Vergleiche kommen sie zu dem Schluß, daß für den Praktiker Bonifazis Verfahren vorzuziehen sei. Man findet bei Milchsäurewerten zwischen 1 und 4 *g/l* sehr gute Übereinstimmung, bei Werten von ungefähr 2,5 *g/l* sogar fast theoretische Übereinstimmung. Bei Werten unter 1 *g* und über 4 *g* liefert das Verfahren allerdings unsichere Werte. Hohe Gehalte an Zucker (auch an Eiweiß) üben einen ungünstigen Einfluß aus.

Bonifazis Verfahren ist im ganzen einfacher und genauer als das Möslingers.

Fellenbergs Verfahren empfiehlt sich bei Weinen mit weniger als 1 *g/l* oder mit mehr als 3,5 *g/l* Milchsäure. Es führt zu guten Ergebnissen. ist aber für den Praktiker zu umständlich.

Die Bestimmung der Milchsäure in Weinen und Fruchtsäften führen L. Sémichon und M. Flanzy[7]) folgendermaßen aus: 50 *ccm* Wein werden zur Verseifung der Ester mit überschüssiger, carbonatfreier Kalkmilch unter Rückflußkühlung 1 Stunde lang gekocht. Dann dampft man bis zur Hälfte ein, läßt abkühlen und versetzt mit einem Überschuß von Weinsäure, um alle Säuren in Freiheit zu setzen. Nach 2 Stunden filtert man in einen Kjeldahlkolben und wäscht etwa 10mal mit wenig Wasser, um die Milchsäure in Lösung zu bringen. Die Menge des gesammelten Filtrats soll 50 *ccm* nicht überschreiten. Dann vertreibt man die flüchtige Säure, sowie die letzten Reste von Alkoholen und Aldehyden durch einen Wasserdampfstrom, wobei der Kolben in einem stark siedenden Wasserbad schief stehen soll. Die Destillation muß solange fortgesetzt werden, bis 50 *ccm* Destillat Lackmus nicht mehr röten. Dann kühlt man den Kolbeninhalt ab, gibt 1,5 *g* Chromsäureanhydrid und 2 *ccm* Schwefelsäure (D 1,710) hinzu und erhitzt unter Rückflußkühlung 1 Stunde lang im Wasserbad. Dann treibt man die aus der Milchsäure neu gebildete

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 138 (1932). — [2]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **63**, 24 (1925). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters u. Hyg. **23**, 46 (1932). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **4**, 1123 (1901); vergl. diese Ztschrft. **41**, 512 (1902). — [5]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **13**, 1 (1922). — [6]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **17**, 9 (1926) und **20**, 122 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 334 (1930). — [7]) Ann. falsific. **25**, 414 (1932).

Essigsäure ab und titriert sie im Destillat mit Kalkwasser gegen Lackmus. Ein Mol. Essigsäure entspricht 1 Mol. Milchsäure.

Wenn der Wein mehr als 5 *g* Zucker im *l* enthält, muß der Chromsäurezusatz erhöht werden. Wenn im Verlauf der Oxydation die Flüssigkeit den braunen Farbton verliert, muß von neuem Chromsäure hinzugesetzt werden. Vor einem solchen Zusatz ist der Kolben sorgfältig zu kühlen.

L. Sémichon und Flanzy[1]) geben eine Vorschrift zur Bestimmung der Bernsteinsäure in Weinen und vergorenen Flüssigkeiten. Das Verfahren beruht darauf, daß alle organischen Bestandteile außer Essig- und Bernsteinsäure von Schwefelsäure-Chromsäure zerstört werden. In einem Kjeldahlkolben werden 50 *ccm* Wein unter Kühlung mit 1,5 *g* Chromtrioxyd und 2 *ccm* Schwefelsäure (D 1,710) versetzt. Dann erwärmt man im siedenden Wasserbad. Nach 1 Stunde ist die Oxydation beendet. Man vertreibt nun die Essigsäure im Wasserdampfstrom, wobei der Kolben im siedenden Wasserbad verbleibt. Dann kühlt man ab, reduziert die überschüssige Chromsäure mit Ammoniumsulfhydrat, fällt mit Ammoniak und filtriert. Das Filtrat wird bis auf weniger als 1 *ccm* eingedampft. Dann fällt man mit 50 *ccm* 95%igem Alkohol, wodurch das Ammonsulfat völlig gefällt wird, während Ammonsuccinat in Lösung bleibt. Man filtriert, wäscht mit Alkohol, verdampft das gesammelte Filtrat zur Trockne und wägt. Einer Menge von a *g* Ammoniumsuccinat in 50 *ccm* Wein entsprechen $\frac{a \cdot 118 \cdot 20}{152} = 15{,}53\ a\ g/l$ Bernsteinsäure.

Die flüchtigen Säuren, die Milch- und Bernsteinsäure können in einem Arbeitsgang bestimmt werden, indem man zuerst die flüchtigen Säuren im Wasserdampfstrom abtreibt und im Rückstand die Milchsäure bestimmt, wie im vorhergehenden Bericht angegeben ist. Dabei wird am Schluß wieder die neu gebildete flüchtige Säure mit Wasserdampf abgetrieben. Im Rückstand dieser Destillation bestimmt man die Bernsteinsäure, indem man mit Ammonsulfid und Ammoniak versetzt, filtriert und fortfährt wie oben angegeben.

Über die Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein berichten H. Astruc und A. Castel[2]). Sie vergleichen zunächst das Verfahren A, das meist als das Verfahren von E. Duclaux[3]) bezeichnet wird, mit dem Verfahren B, das sie das Verfahren von Duclaux, abgeändert von Gayon, nennen.

Verfahren A. Von 110 *ccm* Wein, die sich in einem 250 *ccm*-Kolben befinden, destilliert man unter direkter Erhitzung nach Zugabe von Siedesteinchen oder etwas Vaseline genau 100 *ccm* ab und bestimmt die übergegangene Säure durch Titrieren. Unter diesen Bedingungen erhält man 80% der im Wein vorhandenen flüchtigen Säure.

---

[1]) Ann. falsific. **25**, 416 (1932). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **14**, 145 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **27**, 75 (1888).

Verfahren B. Von einem Gemisch aus 20 *ccm* Wein und 35 *ccm*[1]) Wasser werden aus einem 150—200 *ccm* fassenden Kolben 50 *ccm* abdestilliert und mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Auch hier gehen 80% der gesamten flüchtigen Säure über. Die meisten französischen Weinchemiker arbeiten nach einem dieser beiden Verfahren; so z. B. Ph. Malvezin[2]) und [3]) (Verfahren A unter Verwendung von 22 *ccm* Wein), Ch. Lagneau[4]), J. Ventre[5]). G. Filaudeau[6]) zieht das Verfahren von Mathieu vor; allein dieses Verfahren unterscheidet sich kaum von dem Duclauxschen Verfahren B, wie auch H. Fabre[7]) angibt. Um so erstaunlicher war es, als L. Sémichon und M. Flanzy[8]) behaupteten, 1. daß man die flüchtige Säure nur bestimmen könne nach Blarez (Einleiten von Wasserdampf unter gleichzeitigem Erhitzen im siedenden Wasserbad), nachdem man zuvor den Wein mit Kalkmilch versetzt, vom entstehenden Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Weinsäure angesäuert habe, 2. daß man dies Destillat mit Kalkwasser gegen Lackmus titrieren müsse.

Aus eigenen Versuchen und aus den Ergebnissen anderer Forscher wird geschlossen, daß das Verfahren A für praktische Zwecke genügt, und daß bei Verfahren B sich die erhaltenen Werte den theoretischen nähern. Das Verfahren nach Blarez mit der von L. Ferré[9]) erfundenen Vorrichtung gibt Werte, die der Theorie sehr nahe kommen. Dasselbe gilt für die Verfahren von Fonzes-Diacon und P. Jaulmes[10]). Auch das alte Verfahren der Titration des Destillats mit 0,1 n-Lauge gegen Phenolphthalein braucht nicht durch das von Sémichon vorgeschlagene Verfahren (Titration mit Kalkwasser gegen Lackmus) ersetzt zu werden.

Auch Fonzes-Diacon und P. Jaulmes[10]) berichten über die flüchtige Säure im Wein. Im Gegensatz zu Sémichon und Flanzy[11]), nach denen bei der Bestimmung der flüchtigen Säure nur 0,018—0,046% Milchsäure (berechnet als Schwefelsäure) übergehen, behaupten die Verfasser, daß 3—4% Milchsäure mit übergehen. Um diesen Fehler zu vermeiden, empfehlen sie bei der Destillation den Gebrauch einer Rektifizierkolonne, die mit Glasperlen beschickt ist.

Das Vorkommen von 2,3-Butylenglykol und von Acetylmethylcarbinol im Wein und Essig bespricht E. Garino-Canina[12]). Das Glykol bestimmt er nach dem Verfahren von J. Pritzker und R. Jungkunz[13]). In Weinen fanden sich 0,2—0,66 *g/l* Butylenglykol. Einem höheren Gehalt an Alkohol entspricht stets ein höherer Glykolgehalt. Malzwürze, mit Weinhefe bei 25° vergoren, enthielt das Glykol,

[1]) Im Original steht irrtümlich 55 *ccm* Wasser. — [2]) Ann. falsific. **15**, 362 (1922); vergl. diese Ztschrft. **61**, 350 (1922). — [3]) Le Vin, p. 163. — [4]) Ann. falsific. **19**, 152 (1926); vergl. diese Ztschrft. **73**, 110 (1928). — [5]) Traité de vinification, II, p. 145. — [6]) Ann. falsific. **23**, 195 (1930). — [7]) Analyse des vins, p. 195. — [8]) Ann. falsific. **24**, 516 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 472 (1932). — [9]) Ann. falsific. **23**, 323 (1930). — [10]) Ann. falsific. **25**, 149 (1932). — [11]) Ann. falsific. **24**, 516 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 472 (1932). — [12]) Annali Chim. Appl. **23**, 14 (1933). — [13]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 236, 354 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 367 (1931).

während Bier, das mit Bierhefe bei niederer Temperatur erzeugt worden war, kein Glykol enthielt, wie schon J. Pritzker und R. Jungkunz[1]) nachgewiesen haben. Gegenwart von Aldehyd während der Gärung begünstigt die Bildung des Acetylmethylcarbinols. Im Gärungsessig findet man beträchtliche Mengen des Carbinols, dessen Vorhandensein also beweist, daß es sich um Gärungsessig handelt.

Die Frage des Nachweises von gezuckerten Weinen prüfte Stan. Krauze[2]). Er erwähnt die Verfahren von S. Rothenfußer[3]), F. Schaffer und E. Philippe[4]), L. Lipkin[5]), L. Benvegnin und E. Capt[6]), die aber sämtlich versagten. Dann versuchte er festzustellen, ob vielleicht der Gehalt an Butylenglykol nach J. Pritzker und R. Jungkunz[7]) eine Unterscheidung ermöglichte. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse scheint es nicht unmöglich zu sein, daß gezuckerte Weine etwas mehr Glykol enthalten als die entsprechenden Naturweine. Es bestätigte sich die Vermutung nicht, daß bei der Rohrzuckerinversion durch Hefe bei der Vergärung ähnlich wie bei der Inversion durch Säure Oxymethylfurfurol gebildet werde. Deshalb kann man auch mit der Fieheschen Reaktion naturreine und gezuckerte Weine nicht unterscheiden.

L. Lipkin[8]) hat inzwischen sein Verfahren[9]), gezuckerte Weine von Naturweinen zu unterscheiden, abgeändert. Er verfährt jetzt folgendermaßen: Aus 250 *ccm* Wein wird das Eisen durch berechnete Mengen Ferrocyankalium ausgefällt, das Filtrat wird mit Tierkohle aufgekocht und wiederum filtriert. Zum Filtrat gibt man 20 *ccm* Bleiessig, dann 1 *g* Kochsalz und filtriert. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und abermals filtriert. Das Filtrat wird im luftleeren Raum zum dicken Sirup eingedampft, mit wenig Salzsäure und 100 *ccm* 96%igem Alkohol ½ Stunde tüchtig geschüttelt. Sind nach 12 Stunden keine Ausscheidungen vorhanden, so soll ein Naturwein vorliegen, doch zeigen auch Naturweine vereinzelt leichte Trübungen. Ein deutlicher Niederschlag deutet jedoch auf einen verbesserten Wein hin.

Alle ernsthaften Forscher, die sich mit der Nachprüfung des alten und des neuen Verfahrens Lipkins beschäftigt haben, lehnen es als völlig unbrauchbar ab. Es sind dies Chr. Schätzlein[10]), J. Richarz[11]), H. Haase-Aschoff[12]), W. Seifert und J. Kloß[13]), C. von der

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 236, 354 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 367 (1931). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg, **24**, 79 (1933). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **18**, 135 (1909); **19**, 261 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 583 (1910). — [4]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **1**, 303 (1910). — [5]) Wein u. Rebe **12**, 250 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 368 (1931). — [6]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 281 (1932). — [7]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **21**, 236 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 367 (1931). — [8]) Wein u. Rebe **13**, 297 (1931); Weinland **3**, 347 (1931) u. **4**, 13 (1932). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 368 (1931). — [10]) Wein u. Rebe **12**, 294 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 368 (1931); Weinland **4**, 13 (1932). — [11]) Wein u. Rebe **13**, 103 (1931); Weinland **3**, 113 (1931). — [12]) Wein u. Rebe **13**, 264 (1931). — [13]) Weinland **4**, 65 (1932).

Heide und H. Mändlen[1]), W. Petri[2]). Für das Lipkinsche Verfahren sprach sich allein R. Linn[3]) aus, wenn man von der rein literarischen Empfehlung durch E. Goitein[4]) absieht.

Wasserzusatz. J. Dubaquié[5]) bringt Bemerkungen über die önologischen Anzeichen, die sich auf Wasserzusatz beziehen. Er bespricht dabei die Regeln von Gautier, von Halphen, von Blarez, von L. Roos. Alle diese Regeln versagen mehr oder weniger, wenn es sich nicht um einen Zusatz von Wasser zum fertigen Wein handelt, sondern um Wasserzusatz zum Most, um Zusatz von Salzlösungen, oder um Zuführung von Wasser zur Traube selbst, indem man die Reben stark mit Salzen düngt (?). Der Sachverständige darf sich nicht der Mühe entziehen, sorgfältige, ins einzelne gehende Prüfungen anzustellen über die Traubensorte, Feuchtigkeit und Regenfälle, Art des Rebbaues, der Bereitung und des Ausbaues des Weines.

Zur Kenntnis des Sorbit-Nachweises im Wein veröffentlichten B. Bleyer, W. Diemair und G. Lix[6]) eine Arbeit, in der sie folgende Arbeitsvorschrift geben: 100 *ccm* Wein erhitzt man mit 5 *g* Carbo med. 3 Minuten zum Sieden, filtriert, dampft in der Luftleere zum dünnflüssigen Sirup ein und fällt anteilweise mit wasserfreiem Methanol; die einzelnen Fällungen gießt man in ein besonderes Gefäß. Im ganzen sollen 40 *ccm* Methanol verbraucht werden. Nötigenfalls erwärmt man, so daß der Niederschlag ausflockt. Nach einigem Stehen im Eisschrank wird filtriert.

Das Filtrat wird in einer Art Claisen-Kolben (siehe Abbildung im Original) eingedampft, bis bei 70° und 12 *mm* Druck nichts mehr übergeht. Zum Rückstand gibt man 0,2—0,6 *ccm* frisch destillierten Benzaldehyd und 1 *ccm* Schwefelsäure (50 Vol.-%). Dies Gemisch wird 2 Stunden bei 10—12° mechanisch gerührt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und mit 100 *ccm* kaltem Wasser versetzt; der Niederschlag wird in einen gewogenen Filtertiegel gespült, mit 10 *ccm* 50%igem Äthanol gewaschen, 3 Stunden bei 70° getrocknet und gewogen. Ergibt eine Prüfung des Niederschlags unter dem Mikroskop die Gegenwart von Tribenzalmannit (Nadeln), so wäscht man 1—2mal mit 5 *ccm* heißem Aceton: Dibenzalsorbit wird sofort gelöst, während Tribenzalmannit zurückbleibt.

In 15 Traubenweinen, in Sultaninen- und Korinthenweinen, in Johannisbeer-, Stachelbeer-, Heidelbeer- und Hagebuttensaft konnte Sorbit nicht gefunden werden. Kirschensaft enthält Sorbit.

Über den Nachweis von Heidelbeersaft in einer auch für Süßweine geeigneten Durchführungsform berichtet W. Diemair[7]). Er stellte fest, daß Rotweine und Heidelbeerweine durch kurzes Kochen mit Kohle entfärbt werden, daß aber das Filtrat bei Heidelbeersaft noch

[1]) Wein u. Rebe **14**, 39 (1932). — [2]) Neuzeitl. Forschungsergebnisse in der Weinbehandlung, Trier 1932, S. 121; Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 201 (1932). — [3]) Wein u. Rebe **13**, 237 (1931); Weinland **3**, 273 (1931). — [4]) Wein u. Rebe **13**, 455 (1932); Weinland **3**, 11 (1931). — [5]) Ann. falsific. **24**, 598 (1931). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 337 (1932). — [7]) Chem. Ztg. **56**, 247 (1932).

einen Stoff enthält, der mit Säure gefärbt wird. Nach ihm sollen Rotweinfiltrate nicht oder nur ganz schwach nach Gelblichrosa, Heidelbeerfiltrate über Blau, Grünblau, Blauviolett nach Gelbbraun umschlagen.

C. von der Heide[1]) gibt an, daß sowohl er als auch J. Alfa seit Jahren folgende Reaktion benutzen, um Rotwein, der mit Kohle entfärbt worden ist, zu erkennen: 10 *ccm* Wein werden mit 3—5 *ccm* verdünnter Salzsäure versetzt. Eine hierbei auftretende Rosafärbung zeigt an, daß der Wein ganz oder teilweise von roten Trauben stammt, sei es, daß die roten Trauben weiß gekeltert oder der fertige Rotwein entfärbt worden ist.

Es hat sich gezeigt, daß schon W. Petri[2]) und vor ihm P. Carles[3]) diese Reaktion kannten. Von W. Fresenius[4]) ist die Reaktion als von A. Bimm[5]) herrührend, beschrieben.

Hierzu berichtet G. Graff[6]), daß auch ihm diese Reaktion schon lange bekannt sei. Er macht, wie schon A. Bimm[5]) dies tut, darauf aufmerksam, daß sehr stark mit Kohle behandelte Weine die Rosafärbung nicht geben.

Über Krankheiten des Portweins berichtet J. Cardoso Botelho[7]). Außer den gewöhnlich im Wein vorkommenden Bakterien finden sich im Portwein manchmal Acarien von der Art Tyroglyphus (Varietät: Carpoglyphus anonymus). Diese bisher noch nie im Wein beobachteten Parasiten nähren sich von Zucker und Eiweiß und vertragen 17—21 Maß-% Alkohol. Weine, die unter Carpoglyphusbefall leiden, sind als ungeeignet für den menschlichen Genuß zu betrachten.

Einen Beitrag zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Lagern von Flaschenwein lieferte F. Seiler[8]). Es zeigte sich, daß die chemischen Veränderungen der Weine auf der Flasche im allgemeinen recht unbedeutend sind, sofern die Weine nach beendetem Säureabbau auf die Flasche kommen. Vollzieht sich der Säureabbau aber erst auf der Flasche, so ändert sich natürlich der Gehalt an titrierbarer Säure, an Milchsäure und an Extrakt.

Über die Ausscheidung von Kupfer und Zink aus gärenden Traubenmosten und ihr Verhalten zu Kaliumferrocyanid berichten zusammenfassend W. Seifert und M. Ulbrich[9]).

Im Gegensatz zu allen anderen Forschern nehmen sie an, daß das während der Gärung aus dem Most ausgeschiedene Kupfer nicht an Schwefel, sondern an Hefegummi gebunden werde. Da während der Gärung der Großteil des Kupfers ausgeschieden wird, so müssen Weine, die später erhebliche Kupfergehalte aufweisen, dieses Metall während der Kellerbehandlung infolge Berührung mit metallischen Geräten von neuem aufgenommen haben.

---

[1]) Chem. Ztg. **56**, 563 (1932). — [2]) Dissertation, München 1903, S. 36. — [3]) Rep. de Pharm. [3] **10**, 455 (1898); Chem. Ztg. Rep. **22**, 289 (1898). — [4]) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, 3. Aufl., S. 73 (1922). — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [6] **8**, 9 (1898); Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **2**, 248 (1899). — [6]) Chem. Ztg. **56**, 704 (1932). — [7]) Ann. Chim. anal. appl. **14**, 241 (1932). — [8]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **64**, 283 (1932). — [9]) Weinland **5**, 65 u. 108 (1932).

Dagegen werden vom Zink weit geringere Mengen abgeschieden (30—50%). Kupfersalze werden bei der Blauschönung durch nahezu theoretische Mengen von Ferrocyankalium ausgeschieden, wie sie zur Bildung von Cu_2FeCy_6 nötig sind. Dagegen braucht man zur Fällung der Zinksalze etwa doppelt so viel Ferrocyankalium als zur Bildung von Zn_2FeCy_6 nötig ist.

Th. von Fellenberg[1]) verfährt zur Kupferbestimmung im Wein folgendermaßen: 50 *ccm* Wein dampft man in einem 100 *ccm*-Kjeldahlkolben ein und erhitzt mit 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Salpetersäure bis zur Bräunung. Unter Zusatz von kleinen Salpetersäuremengen verbrennt man zu Ende. Die letzten Spuren Salpetersäure entfernt man durch Zusatz von Perhydrol und erhitzt schließlich bis zum Entweichen weißer Nebel. Die Lösung spült man in ein Reagensglas (Jenaer Glas) und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Zusammenballen des Niederschlags wird zentrifugiert und die Flüssigkeit abgegossen. Der Niederschlag wird (ohne zu waschen) mit wenig Perhydrol behandelt, dann dampft man zur Trockne, löst das entstandene $CuSO_4$ in 1 *ccm* Wasser, fügt 1,2 *mg* Traubenzucker hinzu, versetzt mit 1—2 *ccm* Fehlingscher Seignettesalzlösung und erhitzt bis zur Ausscheidung von Kupferoxydul. Nun wird wieder zentrifugiert und die Flüssigkeit abgegossen. Der Niederschlag wird (ohne zu waschen) in der Kälte in 0,5—1 *ccm* Kochsalzlösung (20 *ccm* 10%ige Salzsäure + 80 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung) gelöst, mit einem Überschuß von Bicarbonat versetzt und mit 0,01 n-Jodlösung in der Weise titriert, daß man erst Jodlösung bis zur Gelbfärbung zugibt, dann mit Stärkelösung versetzt, mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurück- und übertitriert und den Überschuß davon mit Jodlösung zurücknimmt. 1 *ccm* 0,01 n-Jodlösung = 0,636 *mg* Cu.

Eine Übersicht über die Theorie und Praxis der Blauschönung gibt C. von der Heide[2]) in einem zusammenfassenden Bericht. Zunächst sollten durch die Blauschönung des Weines mit Ferrocyankalium nur die Eisensalze aus dem Wein entfernt werden. Die Eisensalze im Wein stammen teils aus der Traubenbeere selbst, teils aus dem Erdreich des Weinbergs, teils aus metallischem Eisen, mit dem der Most oder der Wein in Berührung kommt. Um zu verhindern, daß die Säuren metallisches Eisen auflösen, muß es durch Emaillierung, durch Verzinnung oder durch Lackierung geschützt werden. Bei Faßbeschlägen benutze man Nirostametall. Das Eisen kommt im Wein in der 2- und in der 3wertigen Form vor; beide werden durch Ferrocyankalium ausgeschieden. Da aber für 56 *g* Eisen (1 Atom) verschiedene Mengen Ferrocyankalium nötig sind, je nachdem Ferro- oder Ferrisalz vorliegt, so ist es ohne weiteres klar, daß wir aus dem gewichtsanalytisch oder titrimetrisch oder auch colorimetrisch ermittelten Gesamt-Eisengehalt nicht den Bedarf an Ferrocyankalium berechnen können. Wir sind vielmehr darauf angewiesen, auf rein empirischem Wege zu ermitteln, mit wie viel Ferrocyankalium ein Wein blau geschönt werden muß.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **23**, 70 (1932). — [2]) Wein u. Rebe **14**, 325 (1932/33).

Während Eisensalze im Wein, gesundheitlich betrachtet, harmlose Stoffe sind, können andere, ebenfalls im Wein vorkommende Metalle wie Kupfer-, Zink-, Blei- und Arsenverbindungen die menschliche Gesundheit schwer schädigen. Diese Metalle können in den Wein gelangen

1. bei der Schädlingsbekämpfung. Gegen die Peronospora werden heute allgemein Kupferverbindungen benutzt. Gegen den Heuwurm geht man mit Arsenverbindungen vor. Früher hat man sogar Bleiarsenat angewendet, dessen Gebrauch jedoch heute in Deutschland verboten ist.

2. In der Kellerwirtschaft. Hier werden immer noch Apparate aus Metall benutzt, die mehr oder weniger stark von den Säuren des Weines angegriffen werden. Die Winzer benutzen häufig noch Gefäße aus Zink oder aus verzinktem Eisenblech. Die Mostsäuren lösen Zink und Eisen rasch auf. Auch die Messingarmaturen der Schläuche, Pumpen und Filter können Zink in den Wein liefern. Früher wurde auch ein verbotenes Schönungsmittel vertrieben, das zinkhaltig war.

Kupfer gelangt in den Wein, wenn der Wein mit blankem Kupfer in Berührung kommt, wie das in manchen Kellern noch häufig der Fall ist.

Blei darf sich in deutschen Weinen auch nicht in Spuren finden.

Glücklicherweise werden Zink und Kupfer ebenfalls wie Eisen durch Ferrocyankalium aus dem Wein ausgeschieden als Zink-, bezw. Kupferferrocyanid. Dabei fällt zuerst die Zink-, dann die Kupfer- und erst zuletzt die Eisenverbindung.

Heute werden folgende Fehler durch Blauschönung geheilt:

1. der schwarze Bruch (casse noire oder casse bleue),
2. der weiße Bruch (casse blanche),
3. der Kupferbruch,
4. der Geschmack nach Metallen,
5. Eiweißausscheidung,
6. Frostgeschmack.

Über den schwarzen Bruch haben J. Neßler[1]) und später W. Seifert[2]) berichtet. Er beruht auf der Bildung von schwarzem Ferritannat. Damit Eisen und Gerbsäure zusammentreten, müssen verschiedene Bedingungen erfüllt sein. Das Eisen muß in der Ferriform vorliegen. Tannin darf nicht in zu geringer Menge vorhanden sein und schließlich darf der Säuregrad des Weines nicht zu hoch sein. Alle Umstände, die den Säuregrad herabsetzen, führen leicht zum Bruch, so insbesondere der natürliche Säureabbau der Weine.

Früher schönte man die Weine nach starker Lüftung (um das Eisen in die Ferriform überzuführen) mit Gelatine und Tannin. Heute entfernt man durch die Blauschönung mit einem Schlage das Eisen bis auf einen unschädlichen Rest, sodaß der Wein überhaupt nicht mehr schwarz werden kann.

In ähnlicher Weise entsteht der weiße Bruch, durch Ausscheidung von Ferriphosphat. Zunächst tritt im Wein eine bläuliche Opalescenz

[1]) Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, 2. Aufl. (1878). — [2]) Weinlaube **35**, 590 (1905).

auf, wie sie kolloidale Lösungen häufig zeigen. Man nennt dies den blauen Bruch. Später fällt ein weißer, grauer oder grauvioletter Niederschlag von Ferriphosphat aus: dies ist der weiße Bruch (nicht selten vergesellschaftet mit dem schwarzen Bruch). Auch hier versuchte man früher durch Lüftung und Schönung mit Gelatine und Tannin den Bruch zu heilen. Entfernt man die Eisensalze durch eine Blauschönung, so kann selbstverständlich auch der weiße Bruch nicht mehr eintreten.

Berichtet über den weißen Bruch haben wohl zuerst A. Bouffard[1]) und N. Passerini[2]). Aber erst W. J. Baragiola und P. Huber[3]) haben die Natur dieses Bruches richtig erkannt als Ausscheidung von Ferriphosphat. Sie erkannten zuerst das eigenartige Verhalten solcher Weine, sich in direktem Sonnenlicht zu klären und im Dunkeln sich wieder zu trüben. (Lichtempfindlichkeit der Eisensalze.) Bald darauf hat J. Laborde[4]) über den weißen Bruch gearbeitet. Er hielt ihn aber für eine Kalkphosphatabscheidung.

H. Weil[5]) und Fonzes-Diacon[6]) bestätigten bald darauf Baragiolas Angaben. Neuerdings hat auch L. Casale[7]) eine eingehende Studie über den weißen Bruch veröffentlicht. Nach ihm soll eine Erhöhung des Säuregehalts die Trübung fördern, während sonst das Gegenteil angenommen wird. Durch schweflige Säure kann man die Trübung wohl verzögern, aber nicht verhindern. Eine besondere lösende Wirkung auf das Ferriphosphat zeigt die Citronensäure.

Über den Kupferbruch hat zuerst P. Carles[8]) berichtet. Stark geschwefelte, süße Bordeaux-Weißweine, klar auf Flaschen gefüllt, trübten sich und ließen einen rötlichen Niederschlag von Kupferoxydul fallen. Bei Luftzutritt oder auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verschwindet der Niederschlag. Sehr eingehend hat J. Ribéreau-Gayon[9]) sich mit dem Kupferbruch beschäftigt; nach ihm kann man an einem eisen- und kupferhaltigen Wein, der klar auf die Flasche kommt, mitunter folgende Erscheinungen beobachten: Nach einigen Tagen trübt er sich (weißer Bruch). Im Verlaufe einiger Wochen klärt er sich wieder, weil nun der vorhandene Sauerstoff verbraucht ist. Nach einigen Monaten trübt er sich infolge Kupferbruchs. Öffnet man nun die Flasche, so wird er infolge Sauerstoffaufnahme in wenigen Stunden klar, indem sich die Cuproverbindung wieder zu einer löslichen Cupriverbindung oxydiert. Nach einigen Tagen tritt infolge des Eisenbruchs wieder Trübung ein.

In Deutschland hat Fr. Schmitthenner[10]) sich zuerst mit dem Kupferbruch beschäftigt. Der sehr unangenehme Geschmack nach Metallen, der von Kennern schon empfunden wird, wenn ihre Menge

[1]) La casse des vins, Montpellier 1902. — [2]) Staz. sperim. agr. ital. **39**, 241 (1906). — [3]) Landw. Jahrbuch d. Schweiz **23**, 319 (1909); **24**, 324 (1910). — [4]) Revue de viticulture **32**, 564 (1909). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **29**, 60 (1915). — [6]) Compt. rend. **164**, 199 (1917). — [7]) Annuario della R. Staz. enologica sper. di Asti 1932. — [8]) Ann. falsific. **11**, 43 (1918). — [9]) Ann. falsific. **23**, 535 (1930); vergl. diese Ztschrft. **89**, 480 (1932). — [10]) Weinbau u. Kellerwirtschaft **10**, 61 (1931).

5 *mg/l* überschreitet, kann naturgemäß durch die Blauschönung ebenfalls beseitigt werden, wenn es sich um Kupfer, Zink oder Eisen handelt.

Daß Eiweiß bei der Blauschönung mit niedergerissen wird, scheint nach E. Vogt[1]) festzustehen. Weiterhin hat Mallmann[2]) gezeigt, daß der sehr unangenehme Frostgeschmack der Weine, der entsteht, wenn unreife Trauben vom Frühfrost befallen werden, sich durch Blauschönung fast völlig beseitigen läßt.

Ferner wird die praktische Ausführung der Blauschönung bei Weißweinen, Schaumweinen, Obstweinen, Rotweinen, Süßweinen und bei Süßmosten ausführlich besprochen. Auch andere Verfahren der Enteisenung werden kritisch betrachtet, so insbesondere das neue Verfahren von Grandchamp[3]), der die Weine durch Einpressen von Sauerstoff enteisenen will. Versuche von Chr. Schätzlein[4]) haben aber ergeben, daß das Sauerstoffverfahren weder einfacher noch billiger ist als die Blauschönung; insbesondere werden Kupfer und Zink durch Sauerstoff nicht aus dem Wein entfernt.

Gestattet ist heute die Blauschönung in Deutschland, Luxemburg, Österreich und Jugoslavien; dagegen ist sie in Frankreich und der Schweiz auch heute noch verboten.

Verfahren zur Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs sind verschiedene vorgeschlagen worden. Bewährt hat sich bisher nur das Geisenheimer Verfahren[5]), das schon vor 8 Jahren beschrieben worden ist.

Die Verfahren von Möslinger[6]) selbst, von C. Luckow[7]) und A. Hanak[8]) besitzen dagegen keine Vorteile, sondern nur Nachteile. Besonders wird gezeigt, daß das Geisenheimer Verfahren auch ohne weiteres für Rotweine anwendbar ist.

Außerdem wird noch eine genaue Anweisung für den praktischen Kellermeister gegeben. Ein ausführliches Verzeichnis der über die Blauschönung bisher erschienenen 113 Arbeiten macht den Schluß.

C. von der Heide.

Untersuchung von Fetten. Eine Nachprüfung der Davidschen Methode[9]) zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren, die darauf beruht, daß die Ammoniumsalze der festen Fettsäuren bei 13—14° in einem großen Überschuß von Ammoniak unlöslich sind, während die Ammoniumsalze der flüssigen Fettsäuren sich darin lösen, hat R. Jungkunz[10]) vorgenommen. Er erklärt diese Methode zu dem angegebenen Zweck für völlig unbrauchbar.

J. Davidsohn[11]) bespricht die Verseifungsverfahren bei der Bestimmung der Reichert-Meißlzahl. Er kommt zu dem Ergebnis, daß der Verseifung sowohl in Gegenwart von Alkohol als auch in Gegen-

[1]) Weinbau u. Kellerwirtschaft **10**, 37 u. 49 (1931). — [2]) Deutsche Weinztg. **61**, 480 (1924). — [3]) Französisches Patent. — [4]) Noch nicht veröffentlicht. — [5]) Wein u. Rebe **7**, 353 (1925). — [6]) Nach der seinerzeitigen Mitteilung des Reichsgesundheitsamtes. — [7]) Wein u. Rebe **10**, 326 (1928). — [8]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 506 (1930). — [9]) Compt. rend. **151**, 756 (1910). — [10]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse u. Harze **39**, 171 (1932). — [11]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse u. Harze **39**, 194 (1932).

wart von Glycerin gewisse Mängel anhaften, die u. a. einen blinden Versuch notwendig machen. Der Verfasser empfiehlt deshalb ein neues Verfahren, das nach den Beleguntersuchungen nicht nur gute Werte liefert, sondern auch den blinden Versuch überflüssig erscheinen läßt; es wird in folgender Weise ausgeführt: 5 *g* Butterfett werden in einer Porzellanschale mit 3,5 *g* 50%iger Kalilauge vermischt und 2 Stunden bei 50—60° in einen Trockenschrank gestellt. Alle 30 Minuten rührt man mittels Glasstabes durch. Die Verseifung ist in der vorgeschriebenen Zeit von 2 Stunden beendet. Man löst nun die Seife in 90 *ccm* ausgekochtem Wasser, spült in den Reichert-Meißlkolben über und behandelt in üblicher Weise weiter. Versuche zeigten, daß nach 2 Stunden die Verseifung bei der vorgeschriebenen Temperatur restlos durchgeführt ist. Unverseifbares war nicht mehr vorhanden.

Mit dem Nachweis von Diacetyl, das Fetten zur Erreichung eines Butteraromas zugesetzt wird, haben sich Vizern und Guillot[1]) befaßt. Sie schlagen folgende Methode vor: 50 *g* Fett werden in einem 250 *ccm*-Kolben mit 20 *ccm* 95%igem Alkohol versetzt. Der Kolbenhals wird gegen Wärmeverluste geschützt, um ein Fraktionieren im Laufe der Destillation zu verhindern. Man verbindet den Kolben mit einem absteigenden Kühler und destilliert nun schnell, indem man den Kolben in eine Chlorcalciumlösung taucht, deren Siedepunkt zwischen 115 und 120° liegt. Sobald 20 *ccm* Destillat übergangen sind, wird die Destillation unterbrochen. Bei wasserhaltigen Fetten wie Butter oder Margarine erkennt man das Ende der Destillation an dem auftretenden Stoßen. Man spült dann den Kühler mit 5 *ccm* Wasser nach und bringt Destillat und Waschwasser in eine Porzellanschale. Man setzt zunächst 1 *ccm* Hydroxylaminchlorhydratlösung (10 %ig), dann 1,7 *ccm* n-Natronlauge zu und schüttelt 1 Minute um. Darauf gibt man 1 *ccm* 1%ige Nickelsulfatlösung und tropfenweise unter Umschütteln 0,6 *ccm* n-Essigsäure zu. Man verdampft den Alkohol auf dem Wasserbad. Bei Anwesenheit von Diacetyl bemerkt man an der Wandung eine von Nickeldimethylglyoxim herrührende Zone. Auf diese Weise sind Mengen über 0,02 *g* im Kilogramm nachweisbar.

R. Klatt[2]) hat versucht, die in der Literatur vorhandenen Widersprüche in der Beurteilung der Anwendbarkeit der Jodzahlschnellmethode von B. M. Margosches[3]) aufzuklären. Da die Jodzahlschnellmethode nur dann exakte Bestimmungen gestattet, wenn das Fett in dem alkoholisch-wäßrigen Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist, glaubt Klatt die Ursache für die mitgeteilten abweichenden Befunde in der ungenügenden Verteilung gewisser trocknender Öle in dem Alkoholgemisch gefunden zu haben. Er empfiehlt daher folgende beiden Vorschriften: 1) 10 *ccm* Äther-Aceton, 0,09—0,11 *g* Einwage, 25 *ccm* 0,2 n-Jodlösung, 200 *ccm* destilliertes Wasser und 2) 2 *ccm* Amylalkohol, 0,09—0,11 *g* Einwage, 8 *ccm* absoluten Alkohol, 25 *ccm* 0,2 n-Jodlösung, 200 *ccm* destilliertes Wasser. Die neuen Vorschriften unterscheiden

[1]) Ann. falsific. **25**, 459 (1932). — [2]) Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse u. Harze **39**, 225 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 64 (1927).

sich von der früheren Methode dadurch, daß an Stelle von 10—15 *ccm* Alkohol 10 *ccm* Äther-Aceton, bezw. Alkohol-Amylalkohol (4:1) verwendet werden. Im zweiten Fall ist es zweckmäßig, vor dem Einwägen des Fettes den Amylalkohol in den Kolben zu geben und erst danach Alkohol (8 *ccm*) zuzusetzen.

Zur Bestimmung der Hexabromidzahl in Ölen empfiehlt M. Lombard[1]) folgendes Verfahren: 5 *g* Öl werden mit alkoholischer Kalilauge verseift; die Seife wird mit einem geringen Überschuß von 0,5 n-Säure zersetzt, wobei man gleichzeitig die Verseifungszahl bestimmen kann. Man bedient sich zweckmäßig zur Verseifung des in Abb. 28 abgebildeten Gefäßes. Nachdem man angesäuert und die Fettsäuren abgeschieden hat, schüttelt man diese vorsichtig mit 50 *ccm* Äther (Emulsionen vermeiden!) aus, läßt die wäßrige Lösung durch den Hahn ab und wäscht die Ätherlösung zweimal mit je 50 *ccm* destilliertem Wasser. Dann gießt man sie in einen 50 *ccm*-Meßcylinder und stellt mit Äther das Volumen von 50 *ccm* wieder her. Gut verkorkt kann man die Lösung bis zum nächsten Tag stehenlassen. Zur Bromierung pipettiert man 10 *ccm* der Ätherlösung in einen Erlenmeyerkolben und kühlt in Eis ab. Dann setzt man zu der eiskalten Lösung 30 *ccm* einer frisch bereiteten, gleichfalls kalten Brom-Ätherlösung (6 *ccm* Brom + 190 *ccm* Äther) langsam unter dauerndem Umschütteln zu. Der Zusatz soll 3 bis 4 Minuten oder länger dauern. Hierauf läßt man die Mischung 1—2 Stunden in Eis stehen und filtriert nach 3 Stunden nunmehr bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Goochtiegel, der vorher gewogen worden ist. Es wird dreimal mit je 5—10 *ccm* Äther nachgewaschen, wobei zu beachten ist, daß der Tiegel zwischen zwei Flüssigkeitszugaben nicht trockengesaugt wird. Der völlig weiße Niederschlag wird dann bei 105—110° im Trockenschrank getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Substanzveränderungen gehen bei den Temperaturen von 105—110° nicht vor sich. Nach der Wägung wird der Schmelzpunkt bestimmt, der bei Verwendung von Leinöl bei 185° liegt. Das gefundene Gewicht an Hexabromid, multipliziert mit 100, gibt die gesuchte Hexabromidzahl. Sie liegt bei Leinöl, das nach dieser Methode behandelt ist, nicht unter 50. Die Hexabromidzahl ist ein Maß für den Gehalt an Linolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$). R. Strohecker.

Abb. 28.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. H. Brückner.

Über die Phosphorverbindungen in den Sonnenblumenkernen haben A. Goldowski und A. Boschenko[2]) eine Arbeit veröffentlicht, in welcher sie auf den hohen Gehalt derselben an Phytin hinweisen, das

[1]) Ann. falsific. 25, 462 (1932). — [2]) Masloboino-schirowoje Delo (russ.) H. 10, S. 21 (1932).

nach ihrer Untersuchung etwa 84,6% der Gesamtphosphorsäure entspricht.

Zur eingehenden Untersuchung bestimmten sie zuerst im Ätherextrakt die freien und sodann im Alkoholextrakt die gebundenen Phosphatide. Bei Verwendung von Petroläther zur Herstellung des Ätherextraktes erhält man, wie an den Resultaten gezeigt wird, viel zu niedrige Werte, weshalb also nur Äthyläther dazu in Frage kommt. Bei Bereitung des Alkoholextraktes muß unbedingt absolut wasserfreier Alkohol verwendet werden, da sich sonst zu hohe Werte ergeben. Es wurde daher ein über wasserfreiem Kupfersulfat getrockneter und destillierter Alkohol angewendet und die Extraktion durch 2maliges 1stündiges Kochen der vorher mit Äther extrahierten Kerne ausgeführt, an welches sich noch eine 1stündige Extraktion mit Benzol anschloß. Nach Vertreibung der Lösungsmittel wurde der Rückstand nach A. Neumann[1]), aber ohne Perhydrolzusatz, zerstört und die Phosphorsäure nach N. v. Lorenz bestimmt. Die mit Äther und Alkohol extrahierten Kerne wurden zur Bestimmung des Phytins mit 2%iger Salzsäure in der Kälte behandelt. Danach wurde in einem Teil des Extraktes, nach Zerstörung der organischen Substanz mit Schwefel- und Salpetersäure, die Gesamtphosphorsäure bestimmt, wobei auch natürlich anorganisch gebundene Phosphorsäure mitbestimmt wurde. In einem anderen Teil wurde nach Verdünnung mit der 3fachen Menge Wasser die Salzsäure-Konzentration auf 0,6% gebracht und die Phytinphosphorsäure nach der Methode von W. Heubner und H. Stadler[2]) durch Titration mit einer Eisenchloridlösung vom Titer 0,00190 *g* Fe gegen Rhodanammonium als Indikator bestimmt. Zur Umrechnung auf Phosphorsäure wurde die verbrauchte Eisenmenge mit dem Faktor 1,19 und zur Umrechnung auf Inositphosphorsäure mit dem Faktor 3,55 multipliziert. Die nähere Untersuchung ergab, daß bei Anwendung einer so schwachen Eisenchloridlösung Gerbstoffe keinen störenden Einfluß ausüben, denn ohne Oxydation derselben mit Permanganat wurden 2,13% und nach vorheriger Oxydation 2,05% im Mittel von mehreren Bestimmungen erhalten.

Anorganisch gebundene Phosphorsäure wurde nur in Spuren gefunden, doch konnte eine direkte Bestimmung derselben nicht durchgeführt werden, da keine Methode dazu geeignet erschien.

Nach den angegebenen Resultaten wurden insgesamt 1,56% Phosphorsäure, bezogen auf Trockensubstanz, gefunden, von denen allein 1,32% oder 84,61% der Gesamtphosphorsäure als Inositphosphorsäure vorhanden waren.

Da nach den Angaben von H. P. Averill und C. G. King[3]) Sojabohnen 1,79—2,58%, Hanf 2,75%, Roggen 2,03% und Erdnuß 1,40—1,52% Phytin enthalten sollen, so erscheint die genauere Prüfung verschiedener Sorten Sonnenblumenkerne und Preßkuchen auf ihren Phytingehalt sehr wünschenswert. W. Dehio.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 318 (1928). — [2]) Biochem. Ztschrft. **64**, 422 (1914); vergl. diese Ztschrft. **58**, 191 (1919). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 724 (1926).

Über den gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Bilderuntersuchung hat A. Eibner[1]) unter Zugrundelegung der Dissertation von H. Hetterich[2]) eingehend berichtet. Neben der mikroskopischen Bilduntersuchung zum Nachweis von Übermalungen, Restaurierungen und Fälschungen ist eine chemische Untersuchung unbedingt erforderlich. In den weitaus meisten Fällen, wie bei wertvollen Bildern, stehen jedoch nur ganz geringe Farbmengen zur Verfügung, sodaß hierfür ausschließlich mikrochemische Methoden Anwendung finden können.

Einen wichtigen Teil der Untersuchung bildet die Vorbereitung der Proben zur eigentlichen Farbuntersuchung durch Entfernung der Bindemittel, deren Einzelbeschreibung in der Dissertation eingesehen werden muß. Bei anorganischen Farbstoffen wird die Probe darauf nach bekannten mikrochemischen Methoden untersucht.

Den schwierigen Teil der werkstofflichen Bilduntersuchung bildet der Nachweis der Bindemittel. Insbesondere fehlen einfache und scharfe Mikroreaktionen zur Unterscheidung von tierischem Leim, Eiweiß und Casein, wenn auch der Mikronachweis von Stickstoff nach F. Emich[3]), der auf der Umwandlung des Eiweißstickstoffs beim Glühen mit Kalk in Ammoniak beruht, zuweilen gute Dienste zu leisten vermag.

Schwefel wird nach der Methode von E. Grünsteidl[4]) oder mittels der Jodazidreaktion nach F. Feigl[5]) nachgewiesen.

Nachweis von Leim, Eiweiß und Casein in Mischung kommt bei Ölbildern nicht in Betracht, da Leim sich stets nur in der Grundierung findet und Eiweiß nur in der Temperauntermalung, Casein nur als Bindemittel für die Wandmalerei in Betracht kommt.

Den schwierigsten Teil der Ölbilduntersuchungen stellt die Unterscheidung von Öl- und Harzbindemitteln dar, da beide nach ihrer Oxydation und Verharzung nicht mehr die Reaktionen der frischen Öle und Harze liefern. Nur die Gegenwart von Ölbindemitteln ist mittels der Acroleinreaktion und durch die Bildung brauner Alkaliseifen der Ölfilme nachweisbar. Damit kann man jedoch noch nicht nachweisen, ob ein Bild nur mit Leinölfarben oder auch mit Mohnölfarben gemalt ist. Ebenso kennt man bis jetzt keine Mikroreaktionen zur Unterscheidung von Mastix, Dammar, Bernstein und Kopalen nebeneinander oder in Mischung mit Ölen. Nur Bienenwachs läßt sich durch die Ringwallprobe nachweisen, indem bei Einwirkung von Chloroform auf die Farbprobe, gegebenenfalls unter Anwendung einer Mikroflamme, das Bindemittel sich vom Farbstoff trennt und dessen Korn mit einem dicken, später krystallin erstarrenden Ring umgibt.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Bilduntersuchung stellt fernerhin die Hanauer Analysenquarzlampe dar. Während für Buntfarben Ultraviolettlicht nur wenig geeignet ist, lassen sich die weißen Farbstoffe gut trennen. So verwandelt Zinkweiß das Ultraviolettlicht in brillant kanarien-

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 301 (1932). — [2]) Dissertation, München 1931. — [3]) Diese Ztschrft. **54**, 498 (1915). — [4]) Diese Ztschrft. **77**, 283 (1929). — [5]) Diese Ztschrft. **74**, 369 (1928).

gelbes Licht von etwa 5000 Å.E., reine Zinkblenden leuchten stark goldgelb bis braun, gefälltes geglühtes Zinksulfid dagegen luminesciert grün. Bleiweiß leuchtet hellgrauviolett oder beigefarbig, Lithopone je nach dem Siegel in von Weiß verschiedenen Tonstufen bis zum Dunkelviolett, reines Titanweiß erscheint völlig schwarz.

Von den organischen Farbstoffen leuchten im Ultraviolettlicht nur die im Tageslicht fluorescierenden. So erscheinen alle als Krapp- oder Alizarinlack hochrot bezeichneten Farben dunkel bis schwarz, die als Wurzelkrapp, Rosakrapplack oder Madderlack bezeichneten Farben prachtvoll feuerrot und enthalten somit auch chemisch nachweisbaren Purpurinlack. Auf alten Bildern kann somit zwischen Alizarinkrapp und Carmin einerseits und Purpurinlack andererseits fehlerfrei unterschieden werden.

Neben den Fluoresceinen, Eosinen, Rhodaninen fluoresciert ferner eine größere Anzahl von Teerfarben. Sämtliche Bindemittel der Mal- und Anstrichtechnik luminescieren in Tönen, die vom hellen Violett über Gelb und gelbstichiges Weiß zu reinem Weiß übergehen, für Naturharze und Ölfilme sind Blau-, bezw. Hellgelbfärbung charakteristisch, für Fettseifen, besonders Bleiseifen, weiße, für Harzseifen violette Farbtöne. Wesentlich andere Farbtöne sind bisher nicht beobachtet worden. Daraus ergibt sich, daß z. B. Leinöl- und Mohnöl nicht unterschieden werden können.

Alte Firnislagen, die bei Beobachtung mit dem Auge noch völlig klar erscheinen, können bei Beobachtung mit der Ultraviolettlampe bereits wie mit einem Schleier überzogen erscheinen. Der Zustand der Erblindung eines Firnisses, der auf einer Änderung des optischen Dispersionszustandes hinweist, kann somit längst eingetreten sein, ehe er im gewöhnlichen Licht bemerkt werden kann. Nach Entfernung des alten Firnis durch ein geeignetes Lösungsmittel wird das Bild darauf wieder klar.

Die Anwendung des Ultraviolettlichtes in der Bilderkunde hat in den letzten Jahren außerordentliche Fortschritte ermöglicht. So fand man, daß oftmals bei Tageslicht nur schwer erkennbare Übermalungen bei Bestrahlung klar sichtbar wurden. Einzelheiten hierüber finden sich im Original. H. Brückner.

Anstrichfarben und Lacke. Für die Messung des Abreibwiderstandes von Farben, Lacken und sonstigen Anstrichen haben A. E. Schuh und E. W. Kern[1]) ein neues Verfahren ausgearbeitet. Dieses beruht darauf, daß mittels eines Luftstroms Carborundumpulver gegen die Farboberfläche geblasen und die Carborundummenge bestimmt wird, die eine bekannte Schichtdicke zu entfernen vermag. Zur Festlegung der Arbeitsweise wurden die Einflüsse der Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Korngröße des Carborundumpulvers usw. eingehend untersucht. Nach Festlegung dieser Einflüsse wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen:

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 72 (1931).

Durch einen einer Spritzpistole ähnlichen Apparat wird unter einem Druck von 6 *cm* Hg Luft durchgeblasen und aus dem seitlichen Zuführungsrohr 24 *g*/Minute Carborundumpulver von im Mittel 0,0081 *cm* Korngröße (170—200 Maschensieb) zugegeben und unter einem Winkel von 45° nach oben gegen die Farbschicht geblasen. Letztere wird auf einer planparallelen Glasplatte hergestellt. Mittels einer Mikrometerschraube wird ihre Dicke nach sorgfältigem Trocknen bestimmt, da der Abreibwiderstand, der in Gramm Carborundumpulver ausgedrückt wird, der Schichtdicke annähernd proportional ist.

Vergleichsversuche sind stets bei gleicher Temperatur und gleicher Luftfeuchtigkeit durchzuführen, da diese beiden Faktoren großen Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit der Farbschichten ausüben.

Trimethylborat (Sp. 65°, spez. Gew. bei 0° 0,940) als Lösungsmittel hat Emil J. Fischer[1]) für die Analyse von organischen Lack- und Anstrichbestandteilen empfohlen. Von Harzen sind Kolophonium, venet. Terpentin, Sandarak, weicher Manilakopal und Guttaperchaharz bereits in kaltem, Schellack in heißem Trimethylborat völlig löslich. Wenig löslich sowohl in kaltem wie in heißem Trimethylborat sind dagegen geschmolzener Sansibar- und Kaurikopal, Dammar, Bernsteinkolophonium, Natur- und Petrolasphalte, sowie Pecharten, in kaltem Trimethylborat Bienenwachs, Walrat und Japanwachs. Fette Öle sind bereits in kaltem Trimethylborat leicht löslich. Durch Wasser wird Trimethylborat sofort in Borsäure und Methylalkohol zerlegt, sodaß die darin gelösten organischen Stoffe leicht abgeschieden werden können.

Für den Nachweis von Nitrocellulose in Anstrichen und Lacken hat P. Slansky[2]) folgende Methode ausgearbeitet, die vielfach und mit verschiedenartig aufgebauten Anstrichen, bezw. Lackierungen geprüft wurde und niemals versagt hat.

Etwa 50 *qcm* von der in Stückchen zerteilten Probe werden in einem Soxhletapparat 1 Stunde lang mit Aceton extrahiert; die Lösung wird auf 2—3 *ccm* eingedampft und darauf mit 15—20 *ccm* Chloroform verdünnt. Wenn die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, ist keine Nitrocellulose vorhanden, da diese sich gallertartig ausscheidet. Entsteht aber ein Niederschlag, so wird er abfiltriert, mit Chloroform nachgewaschen und mit 20 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verseift; in der Lösung wird mit Diphenylamin und Schwefelsäure oder mit Ferrosulfat und Schwefelsäure auf Salpetersäure geprüft.

Wenn ein Anstrich aus mehreren Schichten besteht und festgestellt werden soll, welche Schicht Nitrocellulose enthält, so werden diese einzeln nach und nach mit kleinen Stückchen Filtrierpapier, die mit Aceton durchtränkt sind, abgerieben; das Filtrierpapier wird mit weiterem Aceton extrahiert. Darauf wird nach der eben beschriebenen Methode weiter verfahren.

---

[1]) Farbe und Lack 1931, S. 401; durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2793 (1931). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 20 (1932).

Für die Bestimmung der „holzölartigen" Anteile von Lackprodukten hat J. Scheiber[1]) folgende Methode vorgeschlagen: 5 *g* Öl werden mit 3 *g* Essigester und 20 *g* Sand verrührt und mit 3 *g* reinem Holzöl (Koagulationsgrad 94—95%) und 10 *ccm* einer Zinntetrachloridlösung in Chloroform versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird mit Essigester extrahiert; der Rückstand ergibt, nach Abzug von zugesetztem Holzöl und Sand, den Holzölgehalt der Probe.

Auf die Bedeutung der Luminescenz-Analyse für die Lack- und Farbenindustrie hat P. W. Danckwortt[2]) hingewiesen. Der vorliegende Aufsatz gibt jedoch nur eine kurze Literaturzusammenstellung eigener[3]) und fremder Arbeiten.

Die A. S. T. M.[4])-Vorschriften für die systematische Analyse von weißen Leinölfarben sind von H. A. Gardner und B. Scheifele[5]) zusammengestellt worden. H. Brückner.

---

[1]) Farbe und Lack 1930, S. 513, 524; durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1182 (1931). — [2]) Farben-Chemiker **3**, 140 (1932). — [3]) P. W. Danckwortt, Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Akad. Verlags-Ges. m. b. H., Leipzig 1928; vergl. diese Ztschrft. **76**, 281 (1929). — [4]) American Society for Testing Materials. — [5]) Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie, 4. Aufl. (1929); ferner Farben-Chemiker **3**, 14, 57, 101, 139 (1932).

Über die quantitative Bestimmung des Fluors.

1. Die Fällung des Fluor-Ions als Bleichlorofluorid.

Von

Joseph Fischer und **Hans Peisker.**

[Eingegangen am 18. August 1933.]

Es wird eine genaue Vorschrift zur Bestimmung des Fluors als PbClF entwickelt und die Genauigkeit dieser Methode angegeben. Der systematische Gang, den die Fehlergröße in Abhängigkeit von der Fluormenge dabei zeigt, gelangt zu einer theoretischen Deutung.

1. Allgemeines über Fluorbestimmungen.

Zur quantitativen Bestimmung des Fluors ist nicht nur eine große Anzahl der verschiedensten Verfahren ausgearbeitet worden (1), (2)[1]) sondern es liegen auch mehrere zusammenfassende Arbeiten vor, welche die gebräuchlichsten Methoden einer kritischen Durchsicht unterziehen. Die bedeutendste Zusammenfassung ist die von W. H. Adolph (3), der für mittlere Fluormengen — bis zu 50 *mg* Fluor — die gravimetrische Bestimmung durch Fällung als Bleichlorofluorid, für kleine Mengen die colorimetrische Bestimmung mit Pertitansäure empfiehlt (4), (5), (6).

Die Entwicklung immer neuer, zum Teil recht komplizierter Methoden und Arbeitsvorschriften läßt erkennen, daß ein weitgehend brauchbares Verfahren noch nicht gefunden worden ist. Die bekannten Methoden sind entweder sehr langwierig oder besitzen nur ein geringes Maß von Genauigkeit. Beleganalysen für neue Methoden, die vielfach nur mit reinen Alkalifluoridlösungen durchgeführt worden sind, zeigen Fehler von 1—6% und mehr.

Auf der Suche nach einem möglichst einfachen, schnellen und genauen Verfahren fanden wir, daß die von G. Starck angegebene Fällung als Bleichlorofluorid bei geeigneter Modifikation seiner Arbeitsvorschrift in vielen Fällen sehr gute Resultate liefert. Es gelang uns weiter, durch näheres Studium der bei der Analyse auftretenden Nebenerscheinungen, die die Fällung beherrschenden Faktoren zu erkennen und damit eine Erklärung für die sich widersprechenden Angaben der Literatur über Größe und Richtung der Fehler dieser Methode zu geben.

[1]) Die Zitate finden sich am Schluß der Abhandlung auf S. 235.

Die Veröffentlichung unserer bereits vor zwei Jahren ausgeführten Untersuchungen[1]) ist aus äußeren Gründen bis jetzt unterblieben, doch hat sich unsere Vorschrift inzwischen bei einer großen Zahl von Analysen, die am hiesigen Institut durchgeführt wurden, sehr gut bewährt (7).

2. Die Bestimmung als Bleichlorofluorid.

Die Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid (4) zeichnet sich durch schnelle und bequeme Ausführbarkeit aus. Die Arbeitsvorschrift ist kurz folgende: Man versetzt die zu analysierende Lösung nach dem Neutralisieren mit einem Überschuß an gesättigter Bleichloridlösung. Der dabei ausfallende Niederschlag von Bleichlorofluorid wird abfiltriert, gewaschen und bei 150° C getrocknet. Er kann nach dem Erkalten gewogen werden. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel PbClF. G. Starck (4) erhielt bei Anwendung stets derselben Fluormengen Zahlen, die nicht mehr als 0,6% vom theoretischen Wert abweichen.

Die Starcksche Methode ist nun mehrfach nachgeprüft und modifiziert worden, ohne daß man zu einer Vorschrift gelangt wäre, die voll befriedigende Ergebnisse liefert (3), (8), (9), (10).

Eine kritische Zusammenstellung hierüber findet sich in der Dissertation von H. Peisker, auf die auch bezüglich weiterer Einzelheiten unserer Untersuchungen, deren Wiedergabe hier aus Gründen der Raumersparnis unterblieben ist, verwiesen sei.

Bei unserer Nachprüfung erhielten auch wir zunächst keine brauchbaren Ergebnisse. Wir konnten, selbst bei Beachtung der von Adolph (3) angegebenen Verbesserungsvorschläge die von dem Verfasser erzielte Genauigkeit nicht erreichen. Es wurden daher systematisch alle die Fragen behandelt, die bei der Fällung des Fluors als Bleichlorofluorid von Wichtigkeit sein können. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Acidität der Lösung einen bestimmenden Einfluß auf die Fällung ausübt. Bei zu geringer Acidität wird basisches Salz mit ausgefällt, während in einer zu sauren Lösung die Löslichkeit des Bleichlorofluorids zu groß ist. Da sich die Acidität der Ausgangslösung während des Fällungsvorganges ändert, und zwar in verschiedenem Grad bei Anwesenheit verschiedener Mengen Fluor, ist Einhaltung bestimmter Volumen-, bezw. Konzentrationsverhältnisse erforderlich. Wird danach der Niederschlag in geeigneter Weise gewaschen, so liefert die Methode schnell und bequem Werte, die eine Genauigkeit von 0,5% besitzen (Tab. 1 und 2)[2]).

---

[1]) Vortrag von Joseph Fischer auf der Tagung der südostdeutschen Chemiedozenten in Prag, Herbst 1930, H. Peisker, Dissertation, Breslau 1931.

[2]) Zur Herstellung der Analysenlösungen bekannten Fluorgehalts verwendeten wir Ammonfluorid zur Analyse von Kahlbaum (mit Garantieschein). Das Salz wurde solange über P_2O_5 getrocknet, bis seine Gewichtsabnahme dabei auf $2^0/_{00}$ in 24 Stunden gesunken war.

Tabelle 1.

Fällung des Fluors als PbClF mit ges. Bleichloridlösung.

Ausgangslösung: 100 *ccm*

Fällungslösung: 300 *ccm*.

PbClF gefunden	F*) gefunden	F anwesend	△	F
g	*mg*	*mg*	*mg*	%
2,7242	197,81	205,96	— 8,15	96,04
1,4126	102,57	102,98	— 0,41	99,60
0,7092	51,49	51,49	0,0	100,00
0,4250	30,86	30,78	+ 0,08	100,26
0,2885	20,95	20,54	+ 0,41	102,02
0,1480	10,75	10,33	+ 0,42	104,16

*) Aus Gründen der Übersicht sind in den vorliegenden Tabellen jeweils nur die Mittelwerte zweier Parallelbestimmungen eingetragen worden. Die Streuung beträgt bei größeren Mengen Fluor max. 0,2% (200 — 30 *mg* Fluor) und wird bei kleineren Werten größer. Bei 10 *mg* bisweilen $1^1/_2$% = 0,15 *mg* Fluor.

Tabelle 2.

Fällung des Fluors als Bleichlorofluorid mit $PbClNO_3$-Lösung.

Fällungslösung enthält: $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ Mol. $Pb(NO_3)_2$ im Liter

$6{,}2 \cdot 10^{-2}$ Mol. KCl im Liter.

Ausgangslösung: 100 *ccm*.

PbClF gefunden	F gefunden	F anwesend	△	F	$PbClNO_3$
g	*mg*	*mg*	*mg*	%	*ccm*
2,8141	204,34	205,96	— 1,62	99,21	300
2,8074	203,84	205,96	— 2,12	98,79	200
1,4123	102,57	102,98	— 0,41	99,60	200
0,7070	51,34	51,49	— 0,15	99,72	200
0,4252	30,88	30,78	+ 0,10	100,33	200
0,2921	21,21	20,54	+ 0,67	103,26	200
0,1454	10,56	10,33	+ 0,23	102,22	200

3. Das Arbeitsverfahren.

Die Fällungslösung wird durch einstündiges Schütteln von krystallisiertem Bleichlorid (gefällt, purissim.) mit Wasser von Zimmertemperatur hergestellt (11), (12). Es genügt dabei die Anwendung eines kleinen Überschusses, insgesamt etwa 12 *g* je 1 *l* Wasser, doch soll der Bodenkörper nicht zur Herstellung weiterer Lösung verwendet werden, da er bereits basisches Salz enthält. Diese Lösung ist wegen der Säure-

löslichkeit des Bleichlorofluorids in großem Überschuß anzuwenden. Bei Gegenwart von 100 *mg* Fluor sind die von Starck (4) und von Adolph (3) angegebenen Mengen von 200 *ccm* nicht mehr ausreichend (äquivalente Menge etwa 210 *ccm*). Man verwendet deshalb am besten stets 300 *ccm*. In Fällen, in denen größere Flüssigkeitsmengen störend sind, verwendet man besser eine Bleichloronitratlösung, die man aus äquivalenten Mengen Bleinitrat und Kaliumchlorid herstellt [20,5 *g* $Pb(NO_3)_2$ und 15 *g* KCl, bezw. 3,3 *g* NH_4Cl je *l*]. Von einer solchen Lösung, die manche Vorteile gegenüber der Bleichloridlösung besitzt, genügen 200 *ccm* zur Fällung.

Als Indikator bei der Neutralisation der alkalischen Fluoridlösung gebrauchte Starck (4) Phenolphthalein. Wir erhielten bei unseren ammoniumhaltigen Lösungen zu hohe Werte, die durch die Mitfällung von basischem Salz bedingt waren. Dagegen ergab die Verwendung von Methylorange oder Methylrot gute Resultate. Den Einfluß der Anfangsacidität auf die Ergebnisse zeigt Tab. 3, die auch erkennen läßt, daß ein geringer Überschuß an Säure keinen wesentlichen Fehler bedingt.

Tabelle 3.

Einfluß der Anfangsacidität auf die Resultate.

Ausgangslösung: 100 *ccm*

Fällungslösung: 300 *ccm* Bleichloridlösung.

PbClF gefunden	F gefunden	F anwesend	△	F	HNO_3 (0,14 n) über dem Umschl. des Indikators	Bemerkung
g	*mg*	*mg*	*mg*	%	*ccm*	
0,7283	52,89	51,49	+ 1,40	101,91	0,0	Umschl. Phenolpth.
0,7092	51,49	51,49	± 0,00	100,00	0,4	Umschl. Methylor.
0,7077	51,39	51,49	— 0,10	99,81	0,6	
0,6860	49,81	51,49	— 1,68	96,74	3,6	

Bezüglich des Einflusses des Anfangsvolumens auf die Endergebnisse wurde festgestellt, daß bei Verwendung von 300 *ccm* Bleichlorid-, bezw. 200 *ccm* Bleichloronitratlösung dieses unbedenklich 100 *ccm* betragen darf.

Die Zeit, die zur quantitativen Fällung von PbClF erforderlich ist, haben wir in Anlehnung an die Versuche von F. G. Hawley (9) bestimmt und festgestellt, daß Stehenlassen über Nacht, wie es Starck (4) empfiehlt, unnötig ist, sondern daß bereits 1 Stunde nach der Fällung filtriert werden kann.

Um den Einfluß der Temperatur festzustellen, haben wir Versuchsreihen mit wechselnden Mengen Fluor durchgeführt, bei denen Fällungs-

und Fluoridlösung vor dem Zusammengießen auf etwa 50° C erwärmt wurden. Es ergab sich, daß die Analysenresultate innerhalb der in den Fehlergrenzen liegenden Abweichungen die gleichen waren wie bei Zimmertemperatur.

Die Vorschriften für das Auswaschen des Niederschlags führten uns zu keinem befriedigenden Ergebnis. Verwendet man fast gesättigte Bleichloridlösung und zum Nachwaschen reines Wasser [Starck (4)], so erhält man zu hohe oder zu niedrige Werte, je nachdem, ob man ungenügend wäscht, sodaß Bleichlorid im Niederschlag bleibt, oder einen Überschuß an Wasser gebraucht, der PbClF in wesentlicher Menge löst. Bei Verwendung von gesättigter Bleichlorofluoridlösung [Adolph (3)] werden die Analysenwerte zu hoch, da diese Waschflüssigkeit mit der am Niederschlag haftenden Mutterlauge eine Fällung von Bleichlorofluorid ergibt[1]). Man kann diesen Fehler dadurch vermeiden, daß man die am Niederschlag haftende Mutterlauge zunächst durch Zugabe von reinem Wasser genügend verdünnt und dann mit gesättigter Bleichlorofluoridlösung wäscht. Wir fanden, daß bei der Bestimmung von 50—150 *mg* Fluor die Zugabe von 4 *ccm* Wasser hierfür ausreichend ist.

Zur Ermittlung der günstigsten Trockentemperatur wurde das Verhalten des Bleichlorofluorids beim Erhitzen untersucht. Bei 200° C konnte noch keine Zersetzung festgestellt werden, bei 400° C hingegen wurde die Substanz, wenn auch langsam, unter Bildung eines gelben Körpers (PbO ?) angegriffen. Zweckmäßig ist danach das Erhitzen auf 150°, das in 30 Min. mit Sicherheit zur Gewichtskonstanz führt.

4. Die Analysenvorschrift.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen und Erfahrungen fassen wir zu folgender Analysenvorschrift zusammen:

Die zu analysierende Fluoridlösung wird auf 100 *ccm* gebracht und nach Zusetzen von Methylorange mit 0,5 n-Salpetersäure neutralisiert; man fügt noch 2 oder 3 Tropfen Säure im Überschuß zu, sodaß die Lösung deutlich rosa ist. Den Umschlagspunkt bei größeren Fluormengen zu erkennen, erfordert einige Erfahrung und Aufmerksamkeit. Sodann läßt man unter Umschwenken des Glases aus einer großen Pipette mit dünner Ausflußspitze 300 *ccm* Bleichlorid- oder 200 *ccm* Bleichloronitratlösung hinzufließen. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung durch einen Filtertiegel[2]) möglichst

[1]) Wir errechneten auf Grund des Massenwirkungsgesetzes unter Annahmen, die durch den Versuch gegeben waren, einen Fehler von 0,7%. Dieser Wert stimmt gut mit den von uns und von Adolph (3) gefundenen Analysenresultaten überein.

[2]) Sehr geeignet erwies sich hierfür der Tiegel B² der Berliner Porzellanmanufaktur, doch dürften auch Glasfiltertiegel nicht ungeeignet sein.

vollständig dekantiert und der im Glas befindliche Niederschlag mit etwa 4 *ccm* Wasser übergossen. Man schwenkt um und läßt 1 Minute stehen. Nach gründlichem Abgießen des Wassers wird der Niederschlag mit möglichst wenig (30—50 *ccm*) gesättigter Bleichlorofluoridlösung in den Tiegel gespült. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt. Zum Trocknen erhitzt man 30 Minuten auf 150°. Der Umrechnungsfaktor PbClF/F ist 0,07260 (log 0,86095—2).

5. Die Anwendbarkeit der Methode.

Nach dieser Vorschrift ist die Bestimmung des Fluorgehaltes reiner Alkalifluoridlösungen mit einer Genauigkeit von 0,5% schnell und bequem durchzuführen, und man kann sagen, daß sie zu den einfachsten gravimetrischen Methoden überhaupt gehört. Es bedarf indes wohl kaum der Erwähnung, daß die Gegenwart fremder Ionen, auch wenn sie die Anwendung der Methode nicht direkt unmöglich macht, ihre Genauigkeit mehr oder weniger stark herabsetzt. So können Anionen, die durch Pufferwirkung die Acidität beeinflussen (Essigsäure, Weinsäure), sehr beträchtliche Fehler (10% und mehr) verursachen.

In anderen Fällen ist der Einfluß sehr gering. So ändern, wie Tab. 4 zeigt, selbst beträchtliche Mengen Kaliumnitrat die Ergebnisse nicht. Auch die Störung durch Chlor-Ionen ist gering. Solange nicht mehr als 17 Mol. Chlor je Mol. Fluor anwesend sind, ist der Plusfehler kleiner als 1%. Größere Chlormengen fällen dann aus der gesättigten Fällungslösung Bleichlorid aus, das durch Auswaschen nicht zu entfernen ist.

Tabelle 4.

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung in Gegenwart von Kaliumnitrat.

Ausgangslösung: 100 *ccm*
Fällungslösung: 200 *ccm*.

PbClF gefunden *g*	F gefunden *mg*	F anwesend *mg*	F %	Kaliumnitrat zugefügt *g*
0,7535	54,71	54,56	100,27	0,5
0,6915	50,21	50,08	100,26	3,0

Ein Zusatz von Kieselsäure (in Form von Natriumsilicatlösung) zu der Fluorlösung ergibt ebenfalls keine wesentliche Änderung der Werte (Tab. 5, S. 231).

Danach ist auch die Analyse von Silicofluoriden leicht durchzuführen [s. a. A. Kurtenacker (7)], worauf in einer weiteren Abhandlung noch näher eingegangen werden soll. In dieser soll ferner über einige Methoden

der indirekten Bestimmung des Fluors sowie über seine Trennung von störenden Ionen berichtet werden.

Tabelle 5.
Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloridlösung in Gegenwart von Kieselsäure.
Ausgangslösung: 100 *ccm*
Fällungslösung: 300 *ccm*.

PbClF gefunden *g*	F gefunden *mg*	F anwesend *mg*	F %	SiO_2 anwesend *mg*	F : Si
0,6899	50,10	50,24	99,72	27,3	12 : 2
0,6975	50,65	50,24	100,82	54,6	6 : 2
0,7116	51,67	51,30	100,72	123,6	2,6 : 2
0,7084	51,44	51,30	100,27	123,6*)	

*) Die Kieselsäure wurde mit Ammoncarbonat entfernt.

6. Über den Fällungsverlauf und seinen Einfluß auf die Analysenergebnisse.

Wie die Tab. 2 und 3 erkennen lassen, zeigen die Analysenergebnisse bei Gegenwart wechselnder Mengen Fluor unter sonst gleichen Bedingungen einen regelmäßigen reproduzierbaren Gang, dergestalt, daß sie bei kleineren Mengen Fluor zu hoch, bei größeren Mengen dagegen zu niedrig ausfallen. Zu einer Deutung dieser Erscheinungen kamen wir, als wir die Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während der Fällung[1]) messend verfolgten.

Zu Beginn der Fällung muß die Lösung eine geringe Acidität besitzen, um das Mitfällen von Hydroxyd zu verhindern. Als ausreichend erwies sich ein Säuregrad, wie er bei Verwendung von Methylorange als Indikator erzielt wird. Die Lösung besitzt dann einen p_H-Wert von 4,1—4,8[2]).

Infolge der geringen Dissoziation der Flußsäure ist die zur Erreichung einer bestimmten Acidität erforderliche Menge Salpetersäure von der Konzentration der Flußsäure abhängig, und zwar nimmt sie etwas weniger als proportional mit dieser zu.

Bei der Ausfällung des Fluor-Ions findet nun ein Ersatz der wenig dissoziierten Flußsäure durch die stark dissoziierte Salpetersäure statt. Dieses hat ein Saurerwerden der Lösung zur Folge, was an der Farbänderung des Indikators deutlich zu erkennen ist.

[1]) Die Blei-Ionen-Konzentration zeigte dabei den gewöhnlichen bilogaritlimischen Verlauf. Eine elektrometrische Bestimmungsmöglichkeit mit der depolarisierten Bleielektrode, an die bei diesen Versuchen zuerst gedacht wurde, scheiterte daran, daß die aufgenommenen Kurven einen zu flachen Verlauf zeigten, der auch durch Zugabe von Kaliumchlorid oder Alkohol zur Ausgangslösung nur wenig geändert wurde.

[2]) Die Messung wurde mit der Antimonelektrode ausgeführt, die unter Verwendung von Kaliumbiphthalat-Salzsäure-Puffermischungen geeicht war.

Die von uns mit Hilfe der Antimonelektrode verfolgte Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während der Fällung ergab, daß die Acidität der Lösungen bis zum Äquivalenzpunkt zunimmt, in diesem innerhalb 0,1 p_H denselben Wert unabhängig von der angewendeten Fluormenge zeigt, um auf weiteren Zusatz von Fällungslösung wieder abzunehmen. Die Konstanz der Acidität im Äquivalenzpunkt trotz verschiedener Anfangswerte ist bemerkenswert. Sie dürfte auf die puffernde Wirkung des Bodenkörpers zurückzuführen sein, dergestalt, daß ein Ansteigen des Säuregrades durch in Lösung gehendes Bleichlorofluorid verhindert wird, wobei an Stelle der Mineralsäure wieder Flußsäure tritt. Diese Säurelöslichkeit des Bleichlorofluorids ist nun die Ursache für die unverhältnismäßig zu niedrigen Werte bei Gegenwart großer Fluormengen. Bei kleineren Fluormengen verringert, abgesehen von dem geringeren Gehalt an gebundener Säure, die viel früher einsetzende Verdünnung durch die Fällungslösung ($p_H = 3{,}8$) die Acidität wieder, sodaß diese Lösungen vor der Filtration des Niederschlags alkalischer sind und dementsprechend weniger Bleichlorofluorid gelöst enthalten können. Tatsächlich fallen dabei die Werte sogar höher als 100% aus.

Diese zu hohen Werte können nun zwei Ursachen haben. Einmal wäre es denkbar, daß die an dem Niederschlag haftende Mutterlauge Bleichlorofluorid aus der Waschflüssigkeit ausfällt. Eine Variation der Auswaschbedingungen und ihre rechnerische Verfolgung ergab, daß diese Erscheinung nicht eintritt. Danach bleibt nur die zweite Möglichkeit zur Erklärung des Plusfehlers: die gleichzeitige Ausscheidung von Fremdsubstanz. Als solche kommt hier neben Bleichlorid nur basisches Bleichlorid (PbClOH) in Frage.

Für die Anwesenheit von Bleioxychlorid in wäßriger Lösung von Bleichlorid ($p_H = 3{,}5$) oder Bleichloronitrat ($p_H = 3{,}8$) in genügender Konzentration spricht neben den Darstellungsmethoden[1]) dieses Salzes unsere Beobachtung, daß der Bodenkörper, welcher beim Schütteln von Bleichlorid mit Wasser zurückbleibt, basisches Salz enthält. Dieses bedeutet aber, daß die Lösung an basischem Salz gesättigt ist.

Nach unseren Kenntnissen nun über Adsorptionsverbindungen (13) ist die Adsorption von PbClOH ($D_p = 6{,}24$) wegen seiner dem Wert des PbClF ($D_r = 7{,}15$)[2]) näherkommenden Dichte wahrscheinlicher als die

[1]) Aus Bleiacetat und Natriumchlorid [A. de Schulten, Bull. Soc. franç. Mineral. **20**, 186 (1897)]. Wichtiger ist unsere Feststellung, daß die Darstellung auch aus Bleichlorid durch einfache Verminderung der Acidität der Lösung etwa durch Zusatz von Ammonacetat gelingt.

[2]) Nach W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet, Ztschrft. f. Krystallogr. u. Mineralog. **81**, 496 (1932), die auch durch röntgenogr. Untersuchungen festgestellt haben, daß PbClF ein eigenes Gitter von tetragonaler Symmetrie mit zwei Molekülen im Elementarkörper besitzt.

von $PbCl_2$ ($D_p = 5{,}91$). Ferner zeigen die aus dem Gesamtgewicht des Niederschlags einerseits und die aus seinem Chlorgehalt andererseits ermittelten Fluorwerte nur unwesentliche Differenzen. Dies ist nur möglich, wenn die mitgefällte Verbindung annähernd denselben Chlorgehalt und dasselbe Molekulargewicht wie PbClF besitzt.

Ein Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme lieferten die Resultate, die wir bei Variation der Fällungsbedingungen erhielten (Tab. 6). Wir ließen dazu die Fällungslösung das eine Mal langsam aus einer großen Pipette mit enger Spitze zulaufen (normale Fällung); das andere Mal gossen wir Bleichloronitratlösung aus einem Becherglas in die zu fällende Lösung in vollem Strahl hinein (schnelle Fällung). Auch wurde umgekehrt die angesäuerte Fluoridlösung zu der Bleichloronitratlösung hinzugefügt. Diese Versuche wurden einmal mit einer in üblicher Weise aus Bleinitrat und Kaliumchlorid hergestellten Fällungslösung durchgeführt, wobei man das Volumen der Ausgangslösung zu 200 *ccm* wählte. Bei einer weiteren Versuchsreihe benutzten wir, um ein Mitfallen von Bleichlorid mit Sicherheit zu vermeiden, eine Fällungslösung, die nur ein halbes Äquivalent Chlor auf ein Äquivalent Blei enthielt (20,5 *g* Bleinitrat und 1,7 *g* Ammonchlorid je *l*).

Tabelle 6.

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung der Fällungsart.

Fällungslösung 200 *ccm*: $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ Mol. $Pb(NO_3)_2$ im Liter
$3{,}1 \cdot 10^{-2}$ Mol. NH_4Cl im Liter.

PbClF gefunden *g*	F gefunden *mg*	F anwesend *mg*	F %	Fällungsart	Bemerkungen
0,4143	30,09	30,78	97,76	normal	übertitr. mit 0,1 *ccm*
0,6918	50,23	51,49	97,55	„	0,5 n-HNO_3 m. Methylorange
1,3814	100,31	102,98	97,41	„	„
1,4127	102,22	102,98	99,26	umgekehrt	genau neutral
0,7437	54,00	51,49	104,88	„	„
0,4533	32,97	30,78	107,12	„	„
1,3852	100,58	102,98	97,57	normal	langsame Fällung
0,6948	50,45	51,49	97,98	„	„
0,4182	30,37	30,78	98,67	„	„
1,4071	102,17	102,98	99,22	„	schnelle Fällung
0,7044	51,15	51,49	99,34	„	„
0,4404	31,98	30,78	103,90	„	„

Zur Deutung der Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in Tab. 6 und 7 wiedergegeben sind, gehen wir von der Überlegung aus, daß der wachsende Krystall bedeutend stärker adsorbiert als der fertige. Bei

normaler langsamer Fällung haben die Krystalle Zeit, sich auszubilden. Bevor die Konzentration an basischem Salz — an dem ja die zur Fällung verwendete Bleichloridlösung gesättigt ist — in der Lösung so groß geworden ist, daß ein stärkerer Einbau (bezw. Einschluß) stattfinden kann,

Tabelle 7.

Fällung des Fluors als PbClF mit Bleichloronitratlösung bei Änderung der Fällungsart.

Fällungslösung 200 *ccm*: 6,2 . 10^{-2} Mol. $Pb(NO_3)_2$ im Liter
6,2 . 10^{-2} Mol. KCl im Liter.

Ausgangslösung: 200 *ccm*.

PbClF gefunden *g*	F gefunden *mg*	F anwesend *mg*	F %	Indikator	Fällungsart
0,4663	33,86	30,78	110,01	Phenolphthalein	umgekehrt
0,7453	56,49	51,49	108,34	,,	,,
1,4817	107,58	102,98	104,48	,,	,,
0,4508	32,77	30,78	106,40	Methylorange	,,
0,7441	54,09	51,49	104,9	,,	,,
1,4577	105,85	102,98	102,8	,,	,,
0,4298	31,17	30,78	101,27	,,	normal
0,7095	51,52	51,49	100,06	,,	,,
1,4031	101,88	102,98	98,93	,,	,,

haben die Krystalle bereits eine Größe angenommen, die sie nur noch zu einer geringen Adsorption befähigt. Bei der schnellen Fällung sind die Vorgänge prinzipiell die gleichen wie bei der langsamen, jedoch setzt die Adsorption bereits bei kleineren Dimensionen der Krystalle ein. Die Analysenresultate müssen demnach höher ausfallen als bei langsamer Fällung, was durch das Experiment bestens bestätigt wird. Bei der umgekehrten Fällung findet schon die Krystallkeimbildung in einer Lösung statt, die die maximale Konzentration an basischem Salz aufweist, sodaß hier die Adsorption also am stärksten ist.

Die adsorbierte Menge basischen Salzes zeigt nun deutlich die zu fordernde Abhängigkeit von der Acidität der Lösungen: Erniedrigung des Säuregrades durch Zufügung von Ammonacetat oder Alkali (Tab. 7) erhöht die Analysenresultate beträchtlich, während ein nachträglicher Zusatz von Ammonacetat nur einen unwesentlichen Einfluß hat. Auch einfaches Verdünnen der Analysenlösungen auf das Doppelte des sonst angewendeten Ausgangsvolumens ergibt nicht, wie man erwarten sollte, eine Erniedrigung der Resultate, vielmehr führt die durch die Verdünnung bedingte Abnahme der Acidität zu einer Erhöhung der Ergebnisse, wie man durch Vergleich der entsprechenden Zahlen der Tab. 2 (Ausgangs-

volumen 100 *ccm*) und Tab. 7 (Ausgangsvolumen 200 *ccm*) leicht feststellen kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Richtigkeit der bei dieser Methode erhaltenen Ergebnisse nicht durch die quantitative Fällung eines analysenreinen Niederschlags bedingt ist, sondern — wie wohl häufig in der analytischen Chemie — durch die Kompensation zweier Fehler beim Einhalten eines bestimmten Arbeitsverfahrens.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Literatur:

1. Eine übersichtliche Zusammenstellung findet man in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 5. Aufl., System Nr. 5 (1926).
2. Siehe auch O. Ruff, Die Chemie des Fluors (1920).
3. W. H. Adolph, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**, 2500 (1915); vergl. diese Ztschrft. **55**, 395 (1916).
4. G. Starck, Ztschrft. f. anorg. Chem. **70**, 173 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912).
5. G. Steiger, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 219 (1908); vergl. diese Ztschrft. **55**, 398 (1916).
6. H. E. Merwin, Americ. Journ. Science [4] **28**, 119 (1909); vergl. diese Ztschrft. **55**, 399 (1916).
7. Siehe auch A. Kurtenacker, W. Finger u. F. Hey, Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 83 (1933).
8. C. R. Wagner und W. H. Roß, Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 1116 (1917); vergl. auch diese Ztschrft. **64**, 290 (1924).
9. F. G. Hawley, Ind. Eng. Chem. **18**, 573 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 403 (1927).
10. H. H. Willard und O. B. Winter, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 7 (1933).
11. W. Böttger, Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 602 (1903).
12. C. L. von Ende, Ztschrft. f. anorg. Chem. **26**, 129, 162 (1901).
13. O. Ruff und E. Ascher, Ztschrft. f. anorg. Chem. **185**, 369 und 387 (1930); vergl. diese Ztschrft. **93**, 279 (1930).

Über eine Farbreaktion auf Glycerin.

Von

K. Täufel und H. Thaler.

Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

[Eingegangen am 9. September 1933.]

Die qualitative Erkennung des in der Natur sowie in vielen Präparaten weit verbreiteten Glycerins bereitet in der analytischen Praxis insofern gewisse Schwierigkeiten, als einmal keine charakteristischen Reaktionen vorhanden sind und zum andern auch der mittelbare Nachweis

durch Überführung in andere Stoffe vielfach durch Begleitstoffe gestört wird[1]).

Relativ gut bewährt hat sich die Erkennung des Glycerins durch Oxydation zum Acrolein, zu dessen Nachweis, abgesehen vom Geruch, eine ganze Reihe von Farb- und Fällungsreaktionen angegeben worden ist[2]). Bei ihrer Auswertung ist aber Vorsicht und Kritik geboten, weil andere Stoffe, vor allem andere Aldehyde, leicht zu Täuschungen Anlaß geben können.

Eine neue Möglichkeit eines indirekten Glycerinnachweises ergibt sich aus der von W. C. Powick[3]) sowie von J. Pritzker[4]) gemachten Beobachtung, daß sich das Acrolein unter einfachen Bedingungen zum Epihydrinaldehyd oxydieren läßt. Das hierbei von W. C. Powick benutzte Verfahren ist in der nachstehenden Arbeitsvorschrift verwendet worden. Es leuchtet ein, daß diese Oxydation des sehr reaktionsfähigen Acroleins zum Epihydrinaldehyd nicht vollständig verlaufen kann. Will man somit darauf eine empfindliche Methode zum Nachweis des Glycerins gründen, dann ist es unbedingt erforderlich, daß die Erfassung des Epihydrinaldehyds bis herein in den Bereich des Mikroanalytischen möglich ist.

Gelegentlich der Beschäftigung mit den Fragen der Autoxydation der Fette mußte das Verhalten des dabei auftretenden Epihydrinaldehyds im Hinblick auf seine analytische Erfassung studiert werden. Hierbei zeigte sich, daß der Nachweis des letzteren außerordentlich empfindlich ist[5]). Es lassen sich mittels Phloroglucins und Salzsäure an der auftretenden charakteristischen roten Farbe noch Mengen von 0,5 γ eindeutig erkennen, d. h. bei einer Verdünnung des zum Versuch herangezogenen Diäthylacetals auf 1:2000000 geht die Probe mit 2 *ccm* dieser Lösung noch zweifelsfrei positiv aus. Somit dürften die Bedingungen für den erstrebten Nachweis nicht ungünstig sein.

[1]) Dies gilt z. B. für die Reaktionen nach J. A. Rose, Dissertation, Erlangen 1902; nach M. Gläser und Th. Morawski, Monatsh. f. Chem. **10**, 578 (1889); vergl. diese Ztschrft. **91**, 67 (1933); nach E. Fischer und J. Tafel, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 3385 (1887); vergl. diese Ztschrft. **77**, 257 (1929); **91**, 66 (1933); mikroanalytischer Ausbau der bekanntesten Glycerinproben bei H. Alber, Mikrochemie **7**, 21 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 66 (1933).

[2]) Vergl. L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen (1923). L. Lewin, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 3388 (1899); vergl. diese Ztschrft. **40**, 45 (1901). M. Nierenstein, Collegium 1905, S. 158; vergl. auch diese Ztschrft. **56**, 60 (1917); C. Griebel und F. Weiß, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **56**, 158 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 237 (1930); hierbei werden bis herab zu 5 γ Glycerin erfaßt.

[3]) Journ. Agricult. Research **26**, 323 (1923); vergl. diese Ztschrft. **80**, 394 (1930).

[4]) Helv. Chimica Acta **11**, 445 (1928); vergl. diese Ztschrft. **88**, 239 (1932).

[5]) K. Täufel, P. Sadler und F. K. Russow, Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 873 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 20 (1932).

Über die Ausbeute bei der Oxydation des Acroleins zum Epihydrinaldehyd unterrichten die folgenden Versuche, bei denen eine wäßrige Lösung von Acrolein bekannten Gehalts benutzt wurde. 0,1 *ccm* dieser Lösung, enthaltend 25 γ Acrolein, ergab bei der Oxydation mit Hydroperoxyd und Salzsäure (s. die Arbeitsvorschrift S. 238) auf Zugabe von Phloroglucin nach 5 Minuten eine sehr deutliche Rotfärbung; bei Anwendung von 5 γ Acrolein trat erst nach 15 Min. ein rotstichiger Farbton auf. Da 0,5 γ Epihydrinaldehyd, wie schon erwähnt, mittels der Phloroglucinreaktion eindeutig erkennbar sind, im vorliegenden Fall aber die Erfassungsgrenze bei rund 5 γ Acrolein liegt, die ihrerseits bei vollständiger Umsetzung rund 7 γ Epihydrinaldehyd liefern, werden bei der Oxydation nur etwa 7% des angewendeten Acroleins in den Epihydrinaldehyd übergeführt. Trotz dieser sehr geringen Ausbeute bleibt das Verfahren aber mikroanalytisch, eben weil der Nachweis des Epihydrinaldehyds so außerordentlich empfindlich ist.

Der erstrebte Nachweis des Glycerins auf dem Umweg über den Epihydrinaldehyd setzt fernerhin die Überführung des ersteren in das Acrolein voraus. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen erwies sich das Verfahren der Wasserabspaltung mittels krystallisierter Phosphorsäure als zweckmäßig. Hierbei wurde die zu untersuchende Substanz — sofern flüssig, vorher zur Trockne verdampft — in der nachstehend beschriebenen Apparatur mit konz. Phosphorsäure destilliert und im Destillat das Acrolein nachgewiesen. Auf diese Weise konnten 100 γ Glycerin eindeutig erkannt werden; bei einiger Erfahrung sind aber auch noch 50 γ sicher nachweisbar.

Was die Grenzen des hier zu beschreibenden Glycerinnachweises anlangt, so sei darauf hingewiesen, daß zwar die Entstehung von Acrolein ein sicherer Hinweis für die Anwesenheit dieses dreiwertigen Alkohols ist, daß aber die Reaktion auf den Epihydrinaldehyd mittels Phloroglucins durch Kohlenhydrate (Hexosen) gestört werden kann. Aus diesen bildet sich bei der Destillation mit konz. Phosphorsäure Oxymethylfurfurol, das seinerseits mit Phloroglucin und Salzsäure unter Rotfärbung in bekannter Weise reagiert. Im Interesse der Eindeutigkeit der Glycerinerkennung muß daher für den Ausschluß der Kohlenhydrate gesorgt werden. Dies erreicht man am besten dadurch, daß man das Untersuchungsmaterial mit starkem Kalkbrei, wie es bei der quantitativen Ermittlung des Glycerins im Wein üblich ist, zur Trockne verdampft. Hierbei werden die reduzierenden Zuckerarten zerstört, während die Stärke als unlösliche Calciumverbindung bei der Extraktion des eingetrockneten Reaktionsproduktes mit absolutem Alkohol, bezw. Alkohol-Äthergemisch hinterbleibt; das Glycerin geht in das Lösungsmittel über. Letzteres wird abgedampft und der kohlenhydratfreie Rückstand der erforderlichen Operation unterworfen.

Bei dieser Behandlung bleibt gerade die Saccharose unangegriffen, bei der die Bildung von Oxymethylfurfurol bekanntermaßen begünstigt ist. Man entzieht sich dieser Gefahr am besten dadurch, daß man die Untersuchungssubstanz zur Inversion der Saccharose mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Dies bereitet bei der außerordentlich leichten Hydrolysierbarkeit des Rohrzuckers keinerlei Schwierigkeiten. Die weitere Behandlung erfolgt dann in der üblichen Weise mit Kalkbrei.

Die vorangehenden Erörterungen lassen sich in folgende Arbeitsvorschrift zusammenfassen. In einem Porzellanschälchen werden, je nach der Menge des zu erwartenden Glycerins, einige *ccm* (bei Wein z. B. 0,5—2 *ccm*, bei Obstwein 2—5 *ccm*, bei Gärungsessig 5—10 *ccm*) auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft[1]). Den Rückstand vermischt man mit 2 *g* eines 40%igen Kalkbreies und verdampft nun wiederum zur Trockne. Unter Befeuchten mit Wasser wird das Eindampfen noch 2mal wiederholt.

Der trockne Rückstand wird mit einem Glasstab vorsichtig pulverisiert; Zugabe von einigen Tropfen absolutem Alkohol (Durchfeuchtung der spröden Masse) sind dabei meist sehr vorteilhaft. Nun extrahiert man 3mal mit je 3—4 *ccm* absolutem Alkohol und verdampft den Auszug auf dem Wasserbad zur Trockne. Der hierbei hinterbleibende, sehr geringe Rückstand wird mit 3 *ccm* eines gleichteiligen Gemisches aus absolutem Alkohol und absolutem Äther aufgenommen und filtriert; man spült mit 3 *ccm* dieses Gemisches nach.

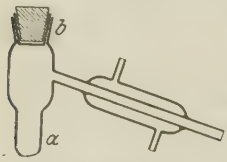


Abb. 29.
Maßstab 1:2

Um alle Verluste zu vermeiden, verdampft man das gesamte Filtrat unmittelbar in der in Abb. 29 schematisch dargestellten Destillationsapparatur aus Jenaer Glas, indem man jeweils nur soviel einfüllt, daß der untere Ansatz a nicht mehr als bis zur Hälfte gefüllt ist.

Der Rückstand im Ansatz a wird mit einer Wenigkeit Bimssteinpulver sowie mit etwa 15 Tropfen krystallisierter Phosphorsäure versetzt. Nunmehr erhitzt man unter Fächeln mit kleiner Flamme[2]); das im Kühler verdichtete Destillat wird in einem kleinen Reagensglas (100 *mm* lang, 13 *mm* Durchmesser) aufgefangen. Beim Erhitzen tritt am Anfang meist Schäumen auf; es wird so lange destilliert, bis das Sieden fast aufgehört hat (Dauer etwa 5 Minuten).

Das aus einigen Tropfen bestehende Destillat wird mit 1 Tropfen einer 3%igen Lösung von Hydroperoxyd und anschließend sofort mit 1 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Man kühlt unter fließendem Wasser ab

[1]) Feste Untersuchungssubstanzen, z. B. Zahnpaste, Fette, werden unmittelbar mit Kalkbrei behandelt.

[2]) Der bei b aufgesetzte Gummistopfen ist zum Schutz mit Stanniol umkleidet.

und schüttelt 1 Minute lang kräftig durch. Hierauf gibt man zur Zerstörung des überschüssigen Hydroperoxyds 1 Tropfen einer 10%igen Kaliumjodidlösung zu und nimmt das ausgeschiedene Jod sofort durch Zugabe einer gerade ausreichenden Menge einer 10%igen Lösung von Natriumthiosulfat weg.

Die derart vorbereitete Lösung wird mit 0,5 *ccm* einer 0,15%igen ätherischen Lösung von Phloroglucin versetzt und umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Epihydrinaldehyd tritt je nach dessen Menge eine rote bis violettrote Färbung auf. Man dehnt die Beobachtungszeit bis auf 30 Minuten aus.

Mitunter verfärbt sich das Reaktionsgemisch gelblich, wodurch die Feststellung der roten Farbe sehr erschwert ist. Durch Verdünnen mit wenig Wasser, wobei gleichzeitig das gelegentlich ausgefallene Natriumchlorid in Lösung geht, pflegt die gelbe Farbe zu verschwinden, und das reine Rot tritt hervor.

Sofern mit der Anwesenheit von Saccharose (Raffinose) in der Untersuchungssubstanz zu rechnen ist, geht der soeben beschriebenen Behandlung die Inversion voraus. Zu diesem Zweck versetzt man die feste, bezw. zur Trockne verdampfte Untersuchungssubstanz im Porzellanschälchen mit etwa 5 *ccm* einer 4%igen Schwefelsäure und erwärmt unter Ersatz des entwichenen Wassers etwa 10 Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad. Nunmehr setzt man 3 *g* 40%igen Kalkbrei hinzu und verfährt weiter wie oben beschrieben.

Das Arbeitsverfahren wurde auf eine größere Anzahl von Beispielen bekannter Zusammensetzung angewendet. Eindeutig negativ verlief die Untersuchung z. B. bei Glucose, Lactose, Maltose, Saccharose, Stärke, Glykol, Mannit, Hühnereiweiß. Im Gemisch mit diesen Stoffen ließ sich das Glycerin in Mengen von 2—3 *mg* deutlich nachweisen. Bewährt hat sich die neue Methode auch bei der Untersuchung von Fett, von Fettsäuren (glycerinfrei!), von therapeutischen und kosmetischen Präparaten. Apfelsüßmost erwies sich als glycerinfrei, Obstweine waren wesentlich glycerinärmer als Traubenweine. Auch die verschiedenen Essigsorten unterschieden sich, je nach ihrer Herkunft, durch ihren Gehalt an Glycerin.

Von Interesse ist die Anwendung des Verfahrens auf Blut und andere Körperflüssigkeiten. Es eröffnen sich Möglichkeiten, vielleicht sogar eine Trennung des Glycerins im Blut nach seinem Vorliegen im freien oder gebundenen Zustand vorzunehmen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Dem einen von uns (Th.) wurde durch ein Stipendium der J. G. Farbenindustrie die Beteiligung an der vorliegenden Arbeit ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Über die mikrochemische Titration von Jodiden, eventuell neben anderen Halogenen[1]).

Von

Vladimír Staněk und Dr.-Ing. **Tibor Nemes.**

Forschungsinstitut der Tschechoslowakischen Zuckerindustrie in Prag.

[Eingegangen am 24. August 1933.]

Bei der Identifizierung organischer Stoffe durch Bestimmung der Oxydationszahl[2]) (Verbrennung der organischen Substanz mit Kaliumjodat und Schwefelsäure) bestimmten wir den Rest des nicht zerlegten Jodats nach der Verbrennung. Es erwies sich aber zu vielen Zwecken als vorteilhafter, eine direkte Methode zu verwenden, d. h. das durch Reduktion des Jodats freigewordene und abdestillierte Jod zu bestimmen, weil dies auch die Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und eventuell auch des Wasserstoffs durch Rechnung gestattet[3]). Zu diesem Zweck benötigten wir eine genaue mikrochemische Methode zur Bestimmung des Jods. Weil wir das Jod durch metallisches Nickel auffingen, um die weitere Absorption des Kohlendioxyds zwecks Bestimmung des Kohlenstoffs zu ermöglichen, konnte das jodometrische Prinzip nicht direkt verwendet werden.

Eine der genauesten Titrationsmethoden zur Halogenbestimmung ist die mercurimetrische Methode von E. Votoček[4]), welche auf der Halogentitration mit Quecksilbernitrat beruht, unter Verwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator, das bloß mit dissoziierten Quecksilbersalzen (hier mit dem Nitrat), nicht aber mit Chlorid oder Bromid einen sehr wenig löslichen Niederschlag liefert.

Bei der makrochemischen Analyse war es nicht möglich, die mercurimetrische Methode auch bei Jodiden zu verwenden wegen der nur ganz geringen Löslichkeit des Quecksilberjodids, welches sich ausscheiden und durch die Trübung das Erkennen des Endes der Reaktion verhindern würde. Für unsere mikrochemischen Zwecke, bei denen es sich um eine geringe Jodmenge handelte, konnte angenommen werden, daß die Löslichkeit des Quecksilberjodids ausreicht[5]).

---

[1]) Übersetzung des tschechischen, in Chem. Obzor **8**, 21 (1933) veröffentlichten Originals, besorgt von Dr. E. Sommer.

[2]) Vl. Staněk und T. Nemes, Chem. Ztg. **56**, 285 (1932).

[3]) Hierüber berichten wir kurz in der nachstehenden Abhandlung S. 244.

[4]) Chem. Ztg. **42**, 257, 271 (1918); vergl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921).

[5]) Die Literaturangaben weichen merklich voneinander ab: es werden 40 bis 6000 *mg* HgJ_2 in 1 *l* Wasser angeführt, siehe F. Kohlrausch, Ztschrft. f. physik. Chem. **64**, 150 (1908). Es scheint, daß die Menge in saurer Lösung und im Entstehungszustand jedenfalls größer ist als 200 *mg* HgJ_2 in 1 *l*.

Zur Bestätigung dieser Voraussetzung wurde eine größere Anzahl mercurimetrischer Jodtitrationen durchgeführt. Es wurde einerseits Bleijodid verwendet, welches durch Fällen einer schwach angesäuerten Lösung von Bleiacetat mit Kaliumjodid und zweifaches Umkrystallisieren aus mit Essigsäure schwach ausgesäuertem Wasser erhalten wurde, andererseits umkrystallisiertes Cadmiumjodid und Kaliumjodid. Alle Substanzen wurden bei 100° C getrocknet und über Bariumoxyd aufbewahrt.

Die Lösung des Quecksilbernitrats wurde in einer Konzentration von ungefähr 0,0017 n verwendet und durch Auflösen von

$$0{,}2775\ g\ Hg(NO_3)_2 \cdot \tfrac{1}{2}\ H_2O$$

in 1 *l* verdünnter Salpetersäure (ungefähr 2% HNO_3) bereitet. Der Titer wurde gegen reines Ammoniumchlorid bestimmt, welches zweimal im Platingefäß sublimiert und über Bariumoxyd getrocknet wurde. Salmiak und Jodide gelangten auf einer Bungeschen Mikrowaage zur Abwägung, auf welcher Hundertstel Milligramm abgeschätzt werden können. Die Titration geschah nach der von C. E. Budlovský[1]) beschriebenen Methode in einem dunklen Raum. Das Erlenmeyerkölbchen mit der zu titrierenden Flüssigkeit wurde auf das Schränkchen gestellt, in welchem die Glühlampe leuchtete; das Licht drang durch eine kreisförmige Öffnung von ungefähr 10 *mm* Durchmesser in die Flüssigkeit ein. Der entstandene Lichtkegel zeigt bereits bei überaus geringen Spuren einer Trübung recht auffallend den Tyndalleffekt. Weil das destillierte Wasser nur selten vollkommen optisch leer zu sein pflegt, muß es filtriert werden; es geschieht dies am besten durch ein poröses Filter von Jenaer Glas, auf welchem feine Asbestfäserchen aufgeschlemmt sind. Bei der Titration wurde beim Beginn immer das gleiche Flüssigkeitsvolumen angewendet (200, bezw. 350 *ccm*) und bis zur sichtlichen Trübung des Lichtkegels titriert. Vom Befund wurde immer die beim Blindversuch bis zum Auftreten der Trübung verbrauchte Menge der Titrationslösung — 0,25 *ccm* 0,0017 n-Lösung für 200 *ccm* — abgezogen. Die Flüssigkeit wurde mit 1 *ccm* Schwefelsäure angesäuert (bei PbJ_2 mit Salpetersäure). Die Säuren wurden durch Auskochen von Spuren von Chlor befreit. Das Nitroprussidnatrium wurde in Form einer 16%igen Lösung zugesetzt, wobei immer 6 Tropfen verwendet wurden.

Wie ersichtlich, sind die Ergebnisse auf einige Hundertstel Milligramm der verwendeten Substanz genau. Fehler treten erst bei Lösungen auf, die mehr als 30 *mg* Jod in 200 *ccm* Flüssigkeit enthalten; bei höheren Konzentrationen werden durchweg niedrigere Werte gefunden, weil das ausgeschiedene HgJ_2 eine vorzeitige Trübung von

[1]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslovak. Republik 52, 421 (1928).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Substanz	Eingewogene Substanz *mg*	Gefundene Menge *mg*	Differenz *mg*	Differenz %	Bemerkungen
1	Bleijodid	19,88	19,84	— 0,04	— 0,20	200 *ccm* H_2O; Korr.: 0,25 *ccm* 0,0017 n-Hg $(NO_3)_2$-Lösung
2	,,	20,28	20,21	— 0,07	— 0,34	,,
3	,,	22,53	22,40	— 0,13	— 0,57	,,
4	,,	33,67	33,70	+ 0,03	+ 0,08	,,
5	,,	49,93	49,61	— 0,32	— 0,64	,,
6	,,	60,13	59,33	— 0,80	— 1,33	Quecksilberjodid fiel aus.
7	,,	61,24	60,88	— 0,36	— 0,58	300 *ccm* H_2O; Korr.: 0,27 *ccm* 0,0017 n-Hg$(NO_3)_2$-Lösung
8	Cadmiumjodid	11,18	11,12	— 0,06	— 0,53	200 *ccm* H_2O; Korr.: 0,25 *ccm* 0,0017 n-Hg $(NO_3)_2$-Lösung
9	,,	22,63	22,57	— 0,06	— 0,26	,,
10	,,	26,52	26,43	— 0,09	— 0,33	,,
11	,,	32,08	32,00	— 0,08	— 0,24	,,
12	,,	33,38	33,22	— 0,16	— 0,47	,,
13	,,	54,39	—	—	—	Quecksilberjodid, ausgeschieden, nicht zu Ende titriert.
14	Kaliumjodid	15,36	—	—	—	200 *ccm* H_2O; Korr.: 0,25 *ccm* 0,0017 n-Hg $(NO_3)_2$-Lösung
15	,,	20,23	20,18	— 0,05	— 0,24	,,
16	,,	30,41	30,29	— 0,12	— 0,39	,,
17	,,	36,32	36,13	— 0,19	— 0,52	,,
18	,,	44,76	44,53	— 0,23	— 0,51	,,
19	,,	50,21	—	—	—	Quecksilberjodid ausgeschieden, nicht zu Ende titriert.
20	,,	51,08	50,76	— 0,32	— 0,62	350 *ccm* H_2O; Korr.: 0,28 *ccm* 0,0017 n-Hg $(NO_3)_2$-Lösung

Quecksilbernitroprussid vortäuscht. Durch Titration bei einer größeren Verdünnung, z. B. 300—350 *ccm*, konnte diese Grenze erhöht werden.

Bei der Bestimmung der Oxydationszahl, des Kohlenstoffs und des Stickstoffs einiger Substanzen, die Halogene enthalten, wie z. B. Chlorhydrate oder Chlorplatinate organischer Basen, war es erforderlich, neben dem durch Reduktion des Jodats entstandenen Jod auch weitere Halogene zu bestimmen, was durch Kombination der mercurimetrischen Titration mit der direkten Jodbestimmung nach der Methode von L. W. Winkler[1]) erzielt wurde. Ihr Prinzip ist dieses: Die stark mit Salzsäure angesäuerte Jodidlösung wird in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel mit einer 0,01 n-Lösung von Kaliumbromat titriert; als Indikator verwendet man Tetrachlorkohlenstoff. Das zu Anfang frei gewordene Jod färbt den Tetrachlorkohlenstoff rotviolett, weiteres Bromat läßt Bromjod entstehen, wodurch sich die wäßrige Flüssigkeit gelb färbt; bei Überführung des gesamten Jods in JBr verschwindet die rote Färbung des Tetrachlorkohlenstoffs vollständig. Diese Methode gestattet die äußerst genaue mikrochemische Bestimmung des Jods auch bei Gegenwart großer Mengen von Chloriden, bezw. Bromiden (1 *g* NaCl, bezw. NaBr), ist allerdings bei weitem langsamer und unbequemer als die mercurimetrische Methode, weil nach jedem Zusatz der Bromatlösung sehr energisch durchgeschüttelt werden muß.

Zur Kontrolle wurden einige Bestimmungen von Jod in abgewogenem Kaliumjodid durchgeführt. Die Titration geschah in einem Fläschchen von 300 *ccm* mit eingeschliffenem Stopfen. Der Titer der Kaliumbromatlösung wurde gegen abgewogenes, getrocknetes Jodid bestimmt. Zum Ansäuern der zu titrierenden Lösung wurden 5 *ccm* konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Die Titration wurde einerseits ohne Zusatz durchgeführt, anderseits bei Gegenwart von 0,06 *g* Nitroprussidnatrium.

Tabelle 2.

Eingewogen KJ *mg*	Angewendet J *mg*	Gefunden J *mg*	Fehler *mg*	Fehler %	Bemerkungen
34,54	26,41	26,42	+ 0,01	+ 0,037	
30,60	23,44	23,43	— 0,01	— 0,043	
31,74	24,26	24,27	+ 0,01	+ 0,040	
33,17	25,36	25,35	— 0,01	— 0,039	0,06 *g* Nitroprussidnatrium zugesetzt.
31,60	23,75	23,74	— 0,01	— 0,042	

Die in der Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse bestätigen die Angaben Winklers und zeigen weiter, daß die Gegenwart geringer

[1]) Diese Ztschrft. 87, 116 (1932).

Mengen von Nitroprussidnatrium nichts schadet. sodaß es möglich ist, das Jod nach dem Austitrieren der gesamten Halogene nach der mercurimetrischen Methode zu titrieren. Diese Art hat sich bei der Bestimmung der Oxydationszahl, des Kohlenstoffs, des Chlors und des Stickstoffs bei einer einzigen Einwage sehr gut bewährt, wie in der anschließenden Abhandlung mitgeteilt werden soll.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß die äußerst genaue mercurimetrische Methode der Halogentitration bei Verwendung von Nitroprussidnatrium als Indikator vorteilhaft auch zur mikrochemischen Jodbestimmung benutzt werden kann, falls in der zu titrierenden Flüssigkeit vom Volumen 200 *ccm* nicht mehr als ungefähr 30 *mg* Jod vorhanden sind. Durch Kombination der mercurimetrischen Methode mit der von L. W. Winkler, die auf der Überführung des Jods in Monojodbrom mit Tetrachlorkohlenstoff als Indikator beruht, kann Jod neben den übrigen Halogenen bestimmt werden. Da die Gegenwart von Nitroprussidnatrium nicht hinderlich ist, können beide Titrationen in derselben Lösung durchgeführt werden.

Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse, zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen.

Von

Vladimír Staněk und Dr.-Ing. **Tibor Nemes**[1]).

Forschungsinstitut der Tschechoslowakischen Zuckerindustrie in Prag.

[Eingegangen am 4. September 1933.]

Wir haben in einer Arbeit über die mikroanalytische Methode zur Identifizierung organischer Substanzen[2]) nachgewiesen, daß man eine sehr charakteristische Konstante einer großen Anzahl organischer Substanzen verhältnismäßig rasch und unter Verwendung einer sehr geringen Menge der Substanz dadurch ermitteln kann, daß man die Gesamtmenge des zu der vollständigeu Oxydation der Substanz nötigen Sauerstoffs bestimmt, wobei wir uns der bereits bekannten Einwirkung des Jodpentoxyds in Schwefelsäure bedienten. Das Reduktionsvermögen der einzelnen Stoffe haben wir durch die Menge des bei der Reaktion verwendeten Kaliumjodats ausgedrückt. Es wurde mit bekanntem Jodat-

[1]) Übersetzung des tschechischen in Listy Cukrovarnické **52**, 17 (1933/34) veröffentlichten Originals, besorgt von Ing. K. Roth.

[2]) Chem. Obzor **6**, 170 (1931); Chem. Ztg. **56**, 285 (1932).

überschuß gearbeitet und das bei der Oxydation nicht verbrauchte Jodat durch jodometrische Titration bestimmt[1]).

In der erwähnten Arbeit wurde der Hoffnung Ausdruck gegeben, daß es möglich sein werde, die direkte Methode mit Erfolg anzuwenden, d. h. mit einem bedeutenden Jodatüberschuß zu verbrennen, das bei der Reaktion frei gewordene Jod in einer entsprechenden Weise zu bestimmen und außerdem das gebildete Kohlendioxyd zu ermitteln. Auch der in Ammoniak übergeführte Stickstoff und die als Chlorwasserstoff entweichenden Halogene können leicht aufgefangen werden. Da nun aus dem Oxydationswert und der Menge des festgestellten Kohlenstoffs und Stickstoffs rechnerisch auch der Wasserstoff, und aus der Differenz von hundert auch der Sauerstoff bestimmt werden kann, wäre die vollständige Elementaranalyse „auf nassem Weg" aus einer einzigen Einwage gegeben, allerdings nur bei Stoffen, die durch Kjeldahlisierung quantitativ verbrannt werden können[2]).

Das Prinzip der Methode.

Die Substanz wird mit einer Lösung von Kaliumjodat, bezw. Jodsäure in konz. Schwefelsäure bei 170—190° C oxydiert. Es wird Jod freigemacht, der Kohlenstoff wird zu Kohlendioxyd oxydiert, das aufgefangen und gewogen wird, der Wasserstoff bildet Wasser, Stickstoff verbindet sich mit 3 Atomen Wasserstoff zu Ammoniak und verbleibt als Ammoniumsulfat im Rückstand. Der Schwefel gibt Schwefelsäure, das Chlor und das Brom entweichen als Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff (was mit den Annahmen von R. Strebinger[1]), der erwartet hatte, daß sich die Halogene in elementarem Zustand abspalten, nicht übereinstimmt), wobei 1 Atom Wasserstoff gebunden wird. Das freigemachte Jod entweicht als solches und verbraucht ½ Atom Sauerstoff.

Das bei der Reduktion von J_2O_5 bei hoher Schwefelsäurekonzentration und beim J_2O_5-Überschuß gebildete Jod verbleibt in der Lösung in Form von J_2O_4, das sich erst nach der Verdünnung zu J_2O_5 und Jod zersetzt, welch letzteres mit Wasserdampf in die Vorlage gelangt und dort durch metallisches Nickel unter Bildung von NiJ_2 quantitativ aufgefangen wird. Das Reduktionsvermögen der analysierten Substanz ist durch die Menge des so aufgefangenen Jods, bezw. des zersetzten Jodats ausgedrückt. Die Bestimmung des Jods kann entweder durch die mercurimetrische

[1]) Sehr ähnlich, aber makroanalytisch arbeitete bereits R. Strebinger, diese Ztschrft. 58, 97 (1919). Wir haben diese Arbeit übersehen, da dieselbe unter dem Titel „Bestimmung des Sauerstoffgehalts organischer Substanzen" abgedruckt ist. Der Autor berechnet den Sauerstoff aus dem Reduktionsvermögen und der Elementarzusammensetzung der Substanz.

[2]) Also nicht bei Nitroverbindungen, Hydrazonen, Osazonen usw. und bei schwer verbrennbaren und dabei flüchtigen Stoffen. wie bei manchen aliphatischen Kohlenwasserstoffen usw.

Titration nach Votoček, wie wir in der Arbeit „Über die mercurimetrische Titration von Jodiden, eventuell neben anderen Halogenen“[1]) nachgewiesen haben, oder — besonders in Anwesenheit anderer Halogene nach L. W. Winkler[2]) durch Titration mit einer Kaliumbromatlösung unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Indikator, erfolgen. Aus den so gewonnenen Ergebnissen, d. h. aus der Menge des Kohlenstoffs, Stickstoffs und der Halogene und aus dem Oxydationswert der Substanz (etwaiger elementarer, also nicht als Sulfogruppe gebundener Schwefel und Jod müssen allerdings besonders bestimmt werden) kann die Menge des Wasserstoffs und Sauerstoffs, wie weiter unten angegeben, berechnet werden.

Beschreibung der Apparatur.

Die Verbrennungseprouvette A (Abb. 30) aus gutem resistenten Glas, von etwa 200 *mm* Länge, etwa 20 *mm* Durchmesser, mit einer

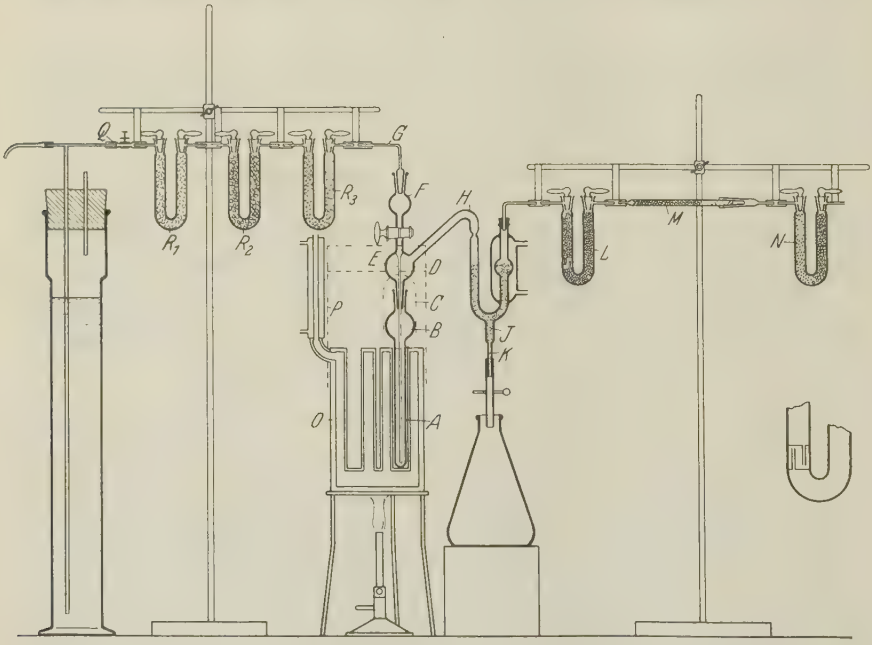


Abb. 30.

kugelförmigen Erweiterung B (etwa 50 *mm*) ist durch einen guten, am besten genormten Schliff C abgeschlossen, welcher zu einer Kugel D erweitert ist. In diese ist ein dünnes Rohr E eingeschmolzen, das unten bis

[1]) Chem. Obzor 8, 22 (1932). Siehe auch die vorhergehende Abhandlung S. 240.

[2]) Diese Ztschrft. 87, 116 (1932).

zum Boden der Eprouvette reicht. Oben ist dasselbe mit einem Hahn versehen und geht in einen Trichter F mit eingeschliffenem Stöpsel mit einem Röhrchen G über. Aus der kugelförmigen Erweiterung D zweigt schräg nach oben ein Rohr H ab, das einen Durchmesser von etwa 10 *mm* besitzt und zuerst nach unten und sodann in U-Form umgebogen ist. Der abwärtsgerichtete vertikale Schenkel des U-Rohres ist zu einer lichten Weite von etwa 5 *mm* verengt, der steigende Schenkel ist kugelförmig erweitert und mit einem Kühlmantel versehen. An der untersten Stelle des U-Rohres ist ein Vorsprung J — etwa 8 *mm* im Durchmesser — angeschmolzen, welcher zu einem Rohr K von etwa 2 *mm* lichter Weite, das mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen ist, verengt ist. Über die Mündung des Rohres K ist eine kleine Wittsche Platte oder ein gelochtes Nickelblech gelegt. Das ganze U-Rohr ist bis zur Verengung mit kleinen Spänen von reinem Nickel gefüllt, die mit 5%iger Schwefelsäure und dann sofort mit Wasser abgespült worden sind. Die freie Öffnung des U-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, an welchen eine kleine Absorptionsröhre L angeschlossen ist. Diese ist mit mit Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein gefüllt. Das verwendete U-Rohr ist zweckmäßig mit zwei Scheidewänden mit eingeschmolzenen dünnen Röhrchen versehen (s. Nebenfigur der Abb. 30), sodaß eine kleine Waschflasche entsteht, die eine Verfolgung der Gasströmung ermöglicht[1]). Hinter das Trockenrohr L wird ein gerades, gewogenes Preglsches[2]) Absorptionsrohr M geschaltet, das mit Natronkalk und Calciumchlorid in der vorgeschriebenen Körnung gefüllt ist. An das Ende des Absorptionssystems schaltet man ein weiteres Schutz-U-Rohr N, wiederum mit Calciumchlorid und Natronkalk, um das Eindringen von Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft zu verhindern.

Zur Erhitzung der Reaktionseprouvette dient ein mit einer geeigneten Petroleum- oder Terpentinölfraktion beschicktes Eisengefäß O mit Rückflußkühler und rohrförmigen Hohlräumen für zwei Apparate, beschrieben in unserer Arbeit über den Oxydationswert. Die nötige Temperatur von 170—190° C wird durch die Dämpfe der Badflüssigkeit erzielt. Die nicht in das Heizrohr tauchenden Teile der Apparatur sind gegen Abkühlung durch eine mit einem Deckel mit Ausschnitt und Glimmerfenster versehene Schachtel aus Asbestpappe P geschützt. Es ist ratsam, den Asbest durch mehrmaligen Anstrich mit einer verdünnten Wasserglaslösung zu versteifen.

---

[1]) Siehe Vl. Staněk, Listy Cukrovarnické **30**, 222 (1911/12), Ztschrft. f. Zuck.-Ind. Böhmen **36**, 573 (1912); vergl. diese Ztschrft. **52**, 310 (1913).

[2]) Es wäre sicherlich möglich, CO_2 in einer titrierten alkalischen Lösung aufzufangen und durch Zurücktitrieren zu bestimmen (siehe z. B. J. B. Niederl und J. R. Meadow, Mikrochemie **9**, 350 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 65 (1932). H. Lieb und H. G. Krainick, vergl. diese Ztschrft. **89**, 69 (1932).

Der während der Verbrennung und der Verjagung von Jod durchgeleitete, durch einen Schraubenquetschhahn und ein Überfallventil Q geregelte Luftstrom wird durch drei U-Röhren R_1—R_3 mit Watte, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat, bezw. mit Natronkalk, von Staub, Kohlendioxyd und anderen Verunreinigungen befreit.

Arbeitsverfahren.

Die Substanz wird auf einer Mikrowaage in ein kleines Glasgefäß oder in ein Porzellanschiffchen für die Mikroelementaranalyse abgewogen. Flüssige Substanzen werden in eine Glascapillare eingewogen, wie in unserer zitierten Arbeit angegeben wurde. Gemäß dem zu erwartenden Oxydationswert nimmt man soviel Substanz, daß höchstens 50 *mg* Jod entstehen (z. B. etwa 5 *mg* Zucker, etwa 10 *mg* Oxalsäure). Das Gefäß mit der Substanz wird in die Eprouvette eingebracht und mit 100—150 *mg* gepulvertem reinen Kaliumjodat versetzt, welches vor Staub sorgfältig geschützt werden muß. Dasselbe muß nicht eingewogen werden, sondern es genügt eine Abmessung mit einem Glas- oder Metallmeßgefäß. Die Eprouvette wird nun in das warme Bad eingesetzt und mit dem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen, der vorher mit einer dicken Lösung von Na_2SO_4 in konz. H_2SO_4 von Fettkonsistenz bestrichen worden ist. Mit derselben schmierigen Masse wird auch der Hahn des Trichters angestrichen. Hierauf läßt man in die Eprouvette 3—5 *ccm* konz. Schwefelsäure fließen, die frei von reduzierenden Stoffen ist (Blindversuch), und beginnt mit der Erwärmung. Nach Beendigung der Zersetzung, welche je nach der Beschaffenheit der Substanz 3—15 Minuten in Anspruch nimmt und dadurch kenntlich ist, daß das Brodeln der Gase im U-Rohr L aufhört, wird bei Chlor oder Brom enthaltenden Stoffen zunächst etwa 20 Minuten lang ein Luftstrom durchgeleitet, und zwar 1—2 Blasen in der Sekunde. Falls es sich um die Verbrennung eines chlor- oder bromfreien Stoffs handelt, schreitet man sogleich nach der Verbrennung zum Auskochen des Jods. Durch den Trichter F läßt man allmählich 5 *ccm* 80%iger Schwefelsäure, dann sofort 5 *ccm* 50%iger und schließlich 20 *ccm* 20%iger Säure zufließen. Beim Hineinfließenlassen der Säure muß der Trichter mit Preßluft verbunden werden. Diese stufenweise Verdünnung muß durchgeführt werden, damit kein plötzliches Kochen und Überschäumen des Eprouvetteninhalts erfolgt.

Hierauf wird durch den ganzen Apparat ein langsamer Luftstrom — etwa 1—2 Blasen je Sekunde (im Rohr L gemessen) — durchgeleitet; dabei wird die Flüssigkeit in ständigem Kochen gehalten. Wenn die violetten Joddämpfe vollständig verschwunden sind, wird noch 5—6 Minuten Luft durchgeleitet, worauf man die Absorptionsröhre für Kohlendioxyd abnimmt und die Menge des letzteren durch Abwägen auf der Mikrowaage bestimmt.

Das Nickel enthaltende U-Rohr wird durch Auflockerung des Schliffes abgenommen und durch Einfüllen von Wasser, dann von 0,5%iger Schwefelsäure und anschließend mehrmals mit Wasser ausgespült. Die Spülflüssigkeiten läßt man aus dem U-Rohr durch Öffnen des Quetschhahnes in einen mit 200 *ccm*-Marke versehenen Erlenmeyerkolben von 300—400 *ccm* Inhalt einfließen und füllt bis zur Marke auf. Das in die Vorlage gelangte Jod wird, am besten mercurimetrisch bestimmt[1]): Vom Resultat muß man etwa 0,25 *ccm*, d. h. die zur Hervorrufung der Trübung notwendige, durch einen Blindversuch bestimmte Menge $Hg(NO_3)_2$ abziehen.

Falls auch andere Halogene vorhanden sind, so wird zuerst deren Gesamtmenge mercurimetrisch bestimmt und dann wird in derselben Lösung das Jod nach Winkler mittels der Bromattitration (a. a. O.) bestimmt. Enthält die Lösung zufällig mehr als etwa 30 *mg* Jod[2]), so kann die mercurimetrische Methode nicht verwendet werden. In diesem Fall titriert man nach Winkler, was zwar sehr genau, aber viel langwieriger als die mercurimetrische Titration ist. Auch ist es möglich, die Nickeljodidlösung zu verdünnen und einen aliquoten Teil nach dem Verdünnen auf 200 *ccm* nach Votoček zu titrieren. Falls die Substanz selbst Jod enthält, muß dasselbe besonders bestimmt und eine Korrektion sowohl für die Menge desselben wie auch für dessen Einfluß auf den Oxydationswert eingeführt werden (1 J = ½ At. O).

Falls es sich nur um die Bestimmung der Halogene handelt, kann man die Verbrennung in der beschriebenen Weise entweder ohne Jodatzusatz, also durch einfaches Abdestillieren des Halogenwasserstoffs, oder, wenn der Oxydationswert bestimmt oder die Arbeit beschleunigt werden soll, mit Jodat vornehmen.

Bei der Verbrennung ohne Jodat ergibt die mercurimetrische Titration direkt die Menge Halogen. Wenn aber mit Jodat verbrannt wird, muß das Jod nach Winkler bestimmt und, wie früher angegeben, von der Gesamtmenge der mercurimetrisch bestimmten Halogene abgezogen werden.

Der Stickstoff kann in den nach Kjeldahl verbrennbaren Substanzen (also nicht in Hydrazonen, Nitroverbindungen usw.) direkt im Rückstand nach der Verbrennung mit Jodat durch Destillation mit Lauge in bekannter Weise bestimmt werden. Wir benutzten einen

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung S. 240.

[2]) Eine kleine Erhöhung des Maximums der Jodmenge erzielt man durch Vergrößerung des Volumens der titrierten Flüssigkeit, z. B. auf 400 *cm*. In diesem Fall muß allerdings die von der Menge der titrierten $Hg(NO_3)_2$-Lösung abzuziehende Korrektion von neuem durch einen Blindversuch bestimmt werden.

Apparat mit Kühlrohr aus nicht rostendem Stahl[1]). Damit das Kochen ruhiger erfolgt, gaben wir eine Spur Holzkohle nach L. Pick[2]) zu. Es kann allerdings zur Bestimmung des Ammoniaks auch jede andere mikrochemische Methode verwendet werden. Der Titer der Säure (0,015—0,005 n) wird zweckmäßig mit Hilfe von umkrystallisiertem, in Platin sublimierten Salmiak ermittelt, dessen abgewogene Menge unter Einhaltung der gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie bei der eigentlichen Analyse destilliert wird.

Berechnung der Analyse.

Zur Berechnung des Oxydationswertes schlägt man den in unserer oben erwähnten Arbeit angegebenen Weg ein (Einwage: verbrauchtem $KJO_3 = 100 : x$). Den Kohlenstoff bestimmt man durch direktes Wägen des Kohlendioxyds, die Halogene direkt durch doppelte Titration, wie oben angegeben, den Stickstoff durch Destillation und Titration. Die anorganischen Basen können im Rückstand nach dem Verbrennen, bezw. nach Abdestillieren des Ammoniaks gravimetrisch ermittelt werden. Aus dem Oxydationswert und der Menge des Kohlenstoffs, Stickstoffs, der Halogene und des gegebenenfalls besonders bestimmten Schwefels kann die Menge des Wasserstoffs bestimmt werden. Die Berechnung ist einigermaßen kompliziert und erfordert vier verschiedene Gleichungen, je nachdem, ob der Oxydationswert gleich, größer oder kleiner als der Oxydationswert des in der Substanz enthaltenen Kohlenstoffs, oder etwa gleich Null ist, wie dies z. B. bei Harnstoff der Fall ist. Die in der Substanz enthaltene Sauerstoffmenge wird schließlich in üblicher Weise aus der Differenz zu 100 berechnet. Die Gleichungen hat Herr Dr.-Ing. J. Vondrák, Verwalter der chemisch-technischen Abteilung unseres Instituts, mit außerordentlicher Bereitwilligkeit zusammengestellt; er hat auch einige Berechnungen durchgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle innigsten Dank sagen.

Die Grundwerte zur Berechnung der Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz sind: der gefundene Oxydationswert der Substanz Ox_e und der theoretisch berechnete Oxydationswert des in der Substanz vorhandenen Kohlenstoffs selbst Ox_c, welcher durch Multiplizieren des prozentischen Kohlenstoffgehalts mit dem Faktor 14,268 (= Oxydationswert, entsprechend 1% Kohlenstoff) erhalten wird. Also

$$Ox_c = \%C \times 14{,}268.$$

I. Wenn der gefundene Oxydationswert Ox_e der Substanz dem berechneten Oxydationswert des in ihr enthaltenen Kohlenstoffs gerade

[1]) Vl. Staněk, Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **45**, 323, 335, 347 (1920/21). V. Sázavský und K. Šandera, Cukrovarnická analytika, S. 270 (1930).

[2]) Listy Cukrovarnické **43**, 557 (1924/25). Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republik **50**, 141 (1925/26).

entspricht, so geht daraus hervor, daß in der Bruttoformel der Substanz alle Komponenten mit Ausnahme des Kohlenstoffs in der Oxydationsstufe vertreten sind, in welche sie bei der Verbrennung übergehen würden; also N ist als NH_3, Cl als HCl, der restliche H (nach Abzug des H im Ammoniak, HCl usw.) als H_2O und die Aschenbestandteile sind als Metalloxyde der höchsten, beständigsten Stufe, z. B. als Fe_2O_3, CuO usw. vorhanden; bloß der Kohlenstoff bleibt allein und ist nicht mit Sauerstoff verbunden. Theoretisch würde sich also folgende Formel der Substanz ergeben:

$$x\,C + y\,H_2O + z\,NH_3 + v\,HCl + u\,p^1).$$

Unter diesen Umständen geht die Oxydation durch KJO_3 so vor sich, als ob bloß der Kohlenstoff der Oxydation unterläge und alle anderen Komponenten bereits mit Bezug auf die Oxydation „gesättigt" wären. Bei der Berechnung der prozentualen Zusammensetzung wissen wir, daß die Summe aller Komponenten gleich 100 ist, d. h.

$$1)\quad \%C + \%H + \%O + \%N + \%Cl + \%p = 100,$$

wobei der %-Gehalt an C bestimmt ist und die etwa anwesenden Mengen N, Cl und Asche (% p), welche als höchst beständiges Oxyd ausgedrückt ist, bekannt sind. Wenn die beiden Oxydationswerte gleich sind, so wissen wir, daß die Differenz von 100% nach Abzug des Kohlenstoff-, Ammoniak-, Chlorwasserstoff- und Aschengehalts usw. den Wasserstoff und Sauerstoff darstellt, welche im selben Verhältnis wie im Wasser vertreten sind. Also:

$$\%(H_2O) = 100 - \%C - \%N - \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%Cl - \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%p,$$

wo $\%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01}$ dem Wasserstoff entspricht, welcher an Stickstoff in Form von Ammoniak gebunden wäre und $\%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46}$ dem Wasserstoff im Chlorwasserstoff entspricht; auf den Sauerstoffgehalt in der Asche p ist hier keine Rücksicht genommen. Aus der so berechneten Summe des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die im Verhältnis der Komponenten des Wassers anwesend sind, werden die entsprechenden Werte für Wasserstoff und Sauerstoff wie folgt berechnet:

$$\%\,O_{H_2O} = \%\,(H_2,\ O) \cdot \frac{16{,}000}{18{,}016},\quad \%\,H_{H_2O} = \%\,(H_2,\ O) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016}.$$

Es ist selbstverständlich, daß diese Verteilung der Komponenten der Substanz bloß gedacht ist und nicht voraussetzt, daß der Stickstoff tatsächlich als Ammoniak, der Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser, der Kohlenstoff als Element usw. vorhanden wären.

---

[1]) p = Asche als Oxyd berechnet.

Aus den angeführten Beziehungen geht hervor, daß der gesamte Wasserstoffgehalt von Substanzen, deren Oxydationswert dem Oxydationswert des in ihnen enthaltenen Kohlenstoffs gleich ist, durch folgende Formel gegeben ist:

$$\%H = \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} + \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} + (100 - \%C - \%N - \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \\ - \%Cl - \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%p) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016}$$

und der Sauerstoffgehalt (außer dem in der Asche p gebundenen Sauerstoff):

$$\%O = (100 - \%C - \%N - \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%Cl - \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%p) \cdot \frac{16{,}00}{18{,}016}.$$

Falls irgend ein Element nicht anwesend ist, so entfällt natürlich das betreffende Glied der Formel. Es muß noch hinzugefügt werden, daß es praktisch zur Anwendung dieser Formel nicht kommen wird, da z. B. bei den hierher gehörenden Kohlenhydraten der Formel $xC\ yH_2O$ infolge der Beobachtungsfehler ein mehr oder weniger großer Unterschied der Oxydationswerte festgestellt wird; so wurden z. B. bei Saccharose anstatt des theoretischen Wertes $Ox_C = 600{,}46\%$ die Werte 599,06 und 598,61% gefunden.

II. Der Oxydationswert der Substanz Ox_e ist größer als der Oxydationswert des Kohlenstoffs derselben. Wenn man in diesem Fall von der Formel der Substanz (allerdings theoretisch) den aus dem Stickstoff berechneten NH_3-Gehalt, den HCl-Gehalt, den Aschengehalt p und schließlich den Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt, sofern letztere im Verhältnis von H_2O vertreten sind, abzieht, so verbleiben der gesamte freie Kohlenstoff und noch ein Teil des freien Wasserstoffs, und zwar a %H, welche Menge aus der Differenz der Oxydationswerte und des prozentualen Oxydationswertes des Wasserstoffs (1%H hat den Oxydationswert 42,464) berechnet wird. Also $a\ \%H = \frac{Ox_e - Ox_c}{42{,}464}$.

Die theoretische Formel der Substanz wäre:

$$xC + aH + yH_2O + zNH_3 + vHCl + u\,p.$$

Der gesamte Wasserstoffgehalt wird nun gemäß der Formel:

$$\%H = a\ \%H + \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} + \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} + (100 - \%C - a\ \%H - \\ - \%N - \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%Cl - \%Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%p) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016}$$

und der Sauerstoffgehalt (den als Oxyd p gebundenen nicht gerechnet), gemäß:

$$\%\,O = (100 - \%\,C - a\,\%\,H - \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%\,Cl - \\ - \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%\,p) \cdot \frac{16{,}00}{18{,}016}$$

berechnet.

III. Der Oxydationswert der Substanz Ox_e ist kleiner als der Oxydationswert des Kohlenstoffs. Nach Abzug der „gesättigten" Komponenten von der Formel verbleibt neben dem Kohlenstoff noch ein Teil des Sauerstoffs, mit welchem ein gewisser Teil des Kohlenstoffs (b%) bereits gesättigt ist. Die Substanz hat unter diesen Umständen die theoretische Formel

$$(x - b)\,C + b\,CO_2 + y\,H_2O + z\,NH_3 + v\,HCl + u\,p$$

und der Anteil b% des Kohlenstoffs wird aus der Differenz der beiden Oxydationswerte wie folgt berechnet:

$$b\,\%\,C = \frac{Ox_c - Ox_e}{14{,}268}.$$

Der Gesamtwasserstoffgehalt folgt nun aus der Formel

$$\%\,H = \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} + \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} + (100 - \%\,C - b\,\%\,C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} - \\ - \%\,N - \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%\,Cl - \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%\,p) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016}$$

und der Sauerstoffgehalt (außer dem O in den Aschenbestandteilen)

$$\%\,O = b\,\%\,C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} + (100 - \%\,C - b\,\%\,C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} - \%\,N - \\ - \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%\,Cl - \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%\,p) \cdot \frac{16{,}00}{18{,}016}.$$

IV. Ein besonderer Fall tritt ein, wenn der Oxydationswert der Substanz gleich Null ist; das bedeutet, daß sämtliche Komponenten in der Formel als „gesättigte" Stoffe vertreten sind, sodaß die theoretische Formel der Substanz folgende Form hätte:

$$xCO_2 + yH_2O + zNH_3 + v\,HCl + u\,p.$$

Dann ergibt sich für den Wasserstoffgehalt die Formel

$$\%\,H = \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} + \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} + (100 - \%\,C - \%\,C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} - \%\,N - \\ - \%\,N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \%\,Cl - \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%\,p) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016}$$

und für den Sauerstoff

$$\%O = \%C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} + (100 - \%C - \%C \cdot \frac{32{,}00}{12{,}005} - \%N - \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} - \\ - \%\,Cl - \%\,Cl \cdot \frac{1{,}008}{35{,}46} - \%\,p) \cdot \frac{16{,}00}{18{,}016}.$$

Als Beispiel einer solchen Substanz kann Harnstoff angeführt werden; um die Formel desselben $CO(NH_2)_2$ in die erwähnten „gesättigten" Gruppen teilen zu können, muß noch 1 Molekül Wasser hinzugefügt werden, sodaß man die Formel $CO_2.(NH_3)_2$ erhält.

In den angeführten Formeln ist ein etwaiger Gehalt an Schwefel, Brom, Jod, Phosphor usw. nicht in Betracht gezogen; auf Grund dieser Gleichungen wird es keine schwere Aufgabe sein, die Formeln für einen gegebenen Fall zu ergänzen; bei öfterer Benutzung der Formeln wird jeder Chemiker dieselben sicherlich vereinfachen (z. B. statt $\%N + \%N \cdot \frac{3{,}024}{14{,}01} =$ direkt $\%N \cdot 1{,}2158$ usw. einsetzen). Die jetzige kompliziertere Form wurde deshalb beibehalten, damit die Ableitung der einzelnen Beziehungen klar ersichtlich ist.

Als Beispiel der Anwendung der Formeln sei hier die Berechnung der Elementarzusammensetzung des Glutaminsäurechlorhydrats angeführt. Bei dieser Substanz wurde gefunden: $\%C = 32{,}87$, $\%N = 7{,}70$, $\%Cl = 19{,}18$, Oxydationswert $Ox_e = 421{,}26\%$.

Da der Oxydationswert des in der Substanz enthaltenen Kohlenstoffs ($Ox_c = \%C.14{,}268 = 32{,}87.14{,}268 = 468{,}99$) ist, müssen die Formeln des Falles III zur Anwendung gelangen. Daher:

$$b = \frac{Ox_c - Ox_e}{14{,}268} = \frac{468{,}99 - 421{,}26}{14{,}268} = \mathbf{3{,}345}$$

$$\%H = \%N.\frac{3{,}024}{14{,}01} + \%Cl.\frac{1{,}008}{35{,}46} + \left(100 - \%C - b\ \%C.\frac{32{,}00}{12{,}005} - \right.$$

$$\left. - \%N - \%N.\frac{3{,}024}{14{,}01} - \%Cl - \%Cl.\frac{1{,}008}{35{,}46}\right) \cdot \frac{2{,}016}{18{,}016} = 7{,}70.\frac{3{,}024}{14{,}01} +$$

$$+ 19{,}18.\frac{1{,}008}{35{,}46} + \left(100 - 32{,}87 - 3{,}345.\frac{32{,}00}{12{,}005} - 7{,}70 - 7{,}70.\frac{3{,}024}{14{,}01} - \right.$$

$$\left. - 19{,}18 - 19{,}18.\frac{1{,}008}{35{,}46}\right).0{,}1119 = 2{,}207 + 29{,}127.0{,}1119 = \mathbf{5{,}466}$$

$$\%O = b\ \%C.\frac{32{,}000}{12{,}005} + \left(100 - \%C - b\ \%C.\frac{32{,}00}{12{,}005} - \%N - \right.$$

$$\left. - \%N.\frac{3{,}024}{14{,}01} - \%Cl - \%Cl.\frac{1{,}008}{35{,}46}\right) \cdot \frac{16{,}00}{18{,}016} = 3{,}345.\frac{32{,}00}{12{,}005} +$$

$$+ 29{,}127.0{,}8881 = 8{,}915 + 25{,}868 = \mathbf{34{,}783}.$$

Es wurde daher gefunden:

		Theoretische Werte:	Differenz:
%C	32,87	32,70	+ 0,17
%N	7,70	7,63	+ 0,07
%Cl	19,18	19,31	— 0,13
%H	5,47	5,49	— 0,02
%O	34,78	34,87	— 0,09
	100,00	100,00	

Bestimmung des Oxydationswertes und gegebenenfalls auch des Stickstoffs mittels der neuen Methode: Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Oxydationswert wie mittels der früher beschriebenen Restmethode genau bestimmt werden kann, obwohl eine noch kleinere Substanzmenge verarbeitet wurde. Es wurde auch eine vergleichende Bestimmung mittels der beiden Methoden mit Ölproben vorgenommen (s. Tab. 1, S. 256).

Die Bestimmung des Oxydationswertes und der Halogene ergab, wie ersichtlich, ebenfalls sehr zufriedenstellende Ergebnisse; durch die Versuche 1, 2 und 4—7 (Tabelle 2, S. 257) wurde bewiesen, daß Chlor und Brom als Halogenwasserstoffsäuren, nicht in freiem Zustand übergehen. Beim Erhitzen von Chloriden und Bromiden mit $H_2SO_4 + KJO_3$ ist nicht einmal eine Spur von Jod frei geworden. Schließlich wurde durch die Versuche 9—11 gezeigt, daß zur bloßen Halogenbestimmung keine Verbrennung mit KJO_3 notwendig ist, sondern die Kjedahlisierung genügt, was übrigens auch von anderen Autoren vorgeschlagen worden ist. Neu ist hier daher nur die Absorption mit Nickel und die Apparatur.

Die Resultate der mit Hilfe unserer Methode vorgenommenen vollständigen Elementaranalyse einiger Substanzen beweisen, daß nicht nur der Oxydationswert, Kohlenstoff, Stickstoff und die Halogene mit einer genügenden Genauigkeit bestimmt werden können, sondern daß auch die Menge des Wasserstoffs und Sauerstoffs aus einer einzigen Einwage rechnerisch ermittelt werden kann. Die Fehler könnten verringert werden, wenn es uns möglich wäre, die zu analysierenden Substanzen genauer abzuwägen. Wir benutzten die ausgezeichnete aperiodische Mikrowaage von Bunge, welche Zehntelmilligramme direkt abzulesen und die Hundertstel abzuschätzen erlaubt. Bei einer Einwage von 5—10 *mg* Substanz ist bereits ein Fehler in den Zehntelprozent der Substanz möglich, während bei den Mikroanalysen nach Pregl auf Tausendstel *mg* eingewogen wird (s. Tab. 3, S. 258/259).

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode zur Identifizierung vieler organischer Substanzen durch Bestimmung ihres Reduktionsvermögens, bei vollständiger Mineralisation durch Verbrennen mit Kaliumjodat und Schwefelsäure, ausgearbeitet. Das Reduktionsvermögen — „der Oxydationswert" — wurde in Prozenten des verbrauchten Kaliumjodats ausgedrückt. Die Bestimmung erfolgt durch Titration des durch die Reduktion des Jodats abgespaltenen und auf metallischem Nickel aufgefangenen Jods.

2. Es wurde gefunden, daß nach dem Verbrennen der Substanz in der beschriebenen Weise der Stickstoff im Rückstand durch Destillation des Ammoniaks und Titration bestimmt werden kann.

(Fortsetzung der Zusammenfassung S. 260.)

Tabelle 1.

Nummer der Versuche	Substanz	Eingewogene Substanz mg	Ber. Oxydationswert KJO_3, auf die Substanz bezogen %	Gefundene Menge KJO_3 mg	Oxydationswert KJO_3 %	Fehler in der Analyse auf Substanz ber. %	Fehler in der Analyse auf Resultat ber. %	Bestimmung von Stickstoff Gefunden mg	Gefunden %	Fehler mg	Fehler %	Bemerkung
1	Saccharose . . .	3,01	600,46	18,01	598,21	— 2,25	— 0,37	—	—	—	—	
2	Saccharose . . .	3,57	600,46	21,36	598,76	— 1,70	— 0,28	—	—	—	—	
3	Oxalsäure . . .	10,01	67,91	6,75	67,45	— 0,46	— 0,67	—	—	—	—	
4	Oxalsäure . . .	15,22	67,91	10,28	67,54	— 0,37	— 0,54	—	—	—	—	
5	Glutaminsäure .	3,16	523,86	16,61	525,61	+ 1,75	+ 0,33	0,307	9,72	+ 0,006	+ 0,20	
6	Glutaminsäure .	3,10	523,86	16,15	521,16	— 2,70	— 0,51	—	—	—	—	
7	Asparagin. . . .	4,31	342,21	14,79	343,13	+ 0,92	+ 0,26	0,815	18,91	+ 0,010	+ 0,24	
8	Glutamin	3,31	527,37	17,40	525,59	— 1,78	— 0,33	0,643	19,12	— 0,008	— 0,06	
9	Cystin	3,25	605,63	19,64	604,35	— 1,28	— 0,21	0,340	11,38	— 0,009	— 0,29	
10	Vanillin	2,88	957,11	27,64	958,97	+ 1,86	+ 0,19	—	—	—	—	
11	Mannit	2,57	611,17	15,65	608,93	— 2,24	— 0,53	—	—	—	—	
12	Natriumacetat .	6,09	251,67	15,28	250,88	— 0,79	— 0,31	—	—	—	—	
13	Weinsäure . . .	5,01	285,27	14,25	284,35	— 0,92	— 0,32	—	—	—	—	
14	Citronensäure .	4,90	366,78	18,03	368,15	+ 1,37	+ 0,37	—	—	—	—	
15	Koks a)	3,03	—	31,28	1032,32	—	—	—	—	—	—	
16	Koks b)	3,10	—	32,18	1038,05	—	—	—	—	—	—	
17	Steinkohle a) .	3,51	—	28,83	821,37	—	—	—	—	—	—	
18	Steinkohle b) .	2,12	—	17,32	816,88	—	—	—	—	—	—	
19	Braunkohle a) .	2,82	—	21,33	756,37	—	—	—	—	—	—	
20	Braunkohle b) .	2,67	—	20,05	751,01	—	—	—	—	—	—	
21	Olivenöl	3,02	1598,46*	48,54	1606,55		—	—	—	—	—	*Resultat erhalten mit der Restmethode
22	Mineralöl	2,01	1866,74*	37,41	1861,17	—	—	—	—	—	—	

Tabelle 2.

Nr. d. Vers.	Substanz	Eingewogene Substanz	Halogengehalt theor.	theor.	gefunden	gefunden	Fehler	Fehler	Oxydationswert berechnet KJO_3	gefunden KJO_3	Fehler auf Result. ber.	Bemerkungen
		mg	*mg*	%	*mg*	%	*mg*	%	%	%	%	
1	Ammonchlorid . . .	4,99	3,31	66,33	3,32	66,53	+ 0,01	+ 0,20	—	—	—	Die Bestimmung der Halogene wurde durch Verbrennung der Substanz mit $H_2SO_4 + KJO_3$ durchgeführt.
2	Bleijodid	15,30	10,10*)	66,01*)	10,16	66,40	+ 0,06	+ 0,39	—	—	—	,, *) Bei Berechnung des theor. Gehalts an Jod wurde eine Korrektion an dem Verbrauch von $^1/_2$ at. Sauerstoff durch 1 at. Jod vorgenommen.
3	Bleibromid	13,84	6,02	43,49	5,99	43,28	— 0,03	— 0,21	—	—	—	Die Bestimmung der Halogene wurde durch Verbrennung der Substanz mit $H_2SO_4 + KJO_3$ durchgeführt.
4	Monochlor-essigsäure	3,60	1,35	37,52	1,34	37,22	— 0,01	— 0,30	271,84	270,83	— 0,36	,,
5	Paradichlorbenzol	3,59	1,732	48,26	1,726	48,09	–0,006	— 0,17	757,52	755,86	— 0,20	,,
6	Monobrom-naphthalin	3,67	1,42	38,61	1,41	38,34	— 0,01	— 0,27	951,33	949,59	— 0,17	,,
7	Glutaminsäure-chlorhydrat . . .	3,10	0,60	19,31	0,59	19,03	— 0,01	— 0,28	419,78	420,64	+ 0,20	,,
8	Ammonchlorid . . .	2,78	1,84	66,33	1,83	66,01	0,01	0,32	—	—	—	Bestimmung der Halogene durch direkte Destillation mit konz. H_2SO_4 ohne KJO_3.
9	Glutaminsäure-chlorhydrat . . .	3,71	0,71	19,33	0,72	19,43	+ 0,01	+ 0,10	—	—	—	,,
10	Betainjodhydrat .	3,80	1,97	51,81	1,96	51,49	— 0,01	— 0,32	—	—	—	,,
11	Betainbromhydrat	3,08	1,25	40,36	1,24	40,11	— 0,01	— 0,25	—	—	—	,,

Tabelle 3.

Nr. der Versuche	Substanz	Eingewogene Substanz	Oxydationswert: Theor. Oxydationswert KJO_3	Oxydationswert: Gefundener Oxydationswert KJO_3	Oxydationswert: Fehler, bezogen auf das Resultat	Kohlenstoffgehalt C: Gefunden	Kohlenstoffgehalt C: Fehler	Kohlenstoffgehalt C: Gefunden	Kohlenstoffgehalt C: Theoretisch	Kohlenstoffgehalt C: Fehler
		mg	%	%	%	*mg*	*mg*	%	%	%
1	Saccharose	3,20	600,46	599,06	— 0,23	1,35	+ 0,01	42,19	42,08	+ 0,11
2	Saccharose	5,03	600,46	598,61	— 0.31	2,13	+ 0,02	42,35	42,08	+ 0,27
3	Glutamin	3,05	527,37	529,18	+ 0.34	1.25	+ 0,003	40,98	41,08	— 0,10
4	Harnstoff	10,81	—	—	—	2,16	+ 0,01	20,02	19,98	+ 0,04
5	Oxalsäure	10,26	67,91	67,45	— 0,60	1,96	+ 0,01	19,10	19,05	+ 0,05
6	Benzoesäure	3,31	1052,17	1060,30	+ 0,70	2,28	+ 0,02	68,88	68,58	+ 0,30
7	Glutaminsäurechlorhydrat	3,65	419,78	421,26	+ 0,35	1,20	+ 0,02	32,87	32,70	+ 0,17
8	Kupferasparaginat	3,14	315,41	313,88	— 0,48	0,91	— 0,02	29,10	29,47	— 0,37

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wasserstoffgehalt H			Sauerstoffgehalt O			Stickstoffgehalt N					Chlorgehalt Cl				
Berechnet	Theoretisch	Fehler	Berechnet	Theoretisch	Fehler	Gefunden	Fehler	Gefunden	Theoretisch	Fehler	Gefunden	Fehler	Gefunden	Theoretisch	Fehler
%	%	%	%	%	%	*mg*	*mg*	%	%	%	*mg*	*mg*	%	%	%
6,42	6,48	— 0,06	51,39	51,43	— 0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,34	6,48	— 0,14	51,31	51,43	— 0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,96	6,90	+ 0,06	33,24	32,85	+ 0,39	0,547	— 0,011	18,82	19,17	— 0,35	—	—	—	—	—
6,70	6,71	— 0,01	26,82	26,64	+ 0,18	5,02	— 0,02	46,47	46,66	— 0,19	—	-	—	—	—
4,77	4,79	— 0,02	76,13	76,16	— 0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5,10	4,95	+ 0,15	26,01	26,21	— 0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5.47	5,49	— 0,02	34,78	34,87	— 0,09	0,281	+ 0,003	7,70	7,63	+ 0,07	0,70	— 0,01	19,18	19,31	— 0,13
													Gehalt an CuO		
4.46	4.33	+ 0,13	30,27[1])	29,47	+ 0,80	0,528	+ 0,012	16,82	17,20	— 0,38	—	—	24,21	24,43	— 0,22

[1]) Der Sauerstoffgehalt der Asche zugerechnet.

3. Es wurde festgestellt, daß Chlor und Brom bei der Verbrennung mit Jodat in Form von Chlor-, bezw. Bromwasserstoff abgespalten werden, Jod jedoch wie als solches freigemacht. Chlor und Brom können neben Jod durch geeignete Kombination der Methoden von Votoček und von Winkler bestimmt werden.

4. Der Kohlenstoff kann bei durch Kjeldahlisierung verbrennbaren Stoffen aus einer einzigen Einwage durch Auffangen des Kohlendioxyds in einer Preglschen Absorptionsröhre und durch Wägen genau bestimmt werden.

5. Es wurden Gleichungen zur Berechnung der Wasserstoffmenge bei Kenntnis der Prozente Kohlenstoff, Stickstoff und Halogen, angegeben. Der Sauerstoff wird aus der Differenz von 100 berechnet.

6. Es wurden die Resultate der vollständigen Elementaranalyse von acht organischen Substanzen angegeben: die mitgeteilten Werte stimmen mit der Theorie gut überein.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Forst.

Eine graphische Methode zur Umrechnung von Atomprozenten in Gewichtsprozente und umgekehrt hat A. Ölander[1]) angegeben.

Nach dem Theorem von Menelaos gilt, wenn OF (Abb. 31, S. 261) die Seiten des Dreiecks ABC aufschneidet:

$$\frac{OA}{OB} \cdot \frac{BE}{CE} \cdot \frac{CD}{DA} = 1.$$

Wenn zwei Substanzen mit den Atom-, bezw. Molekulargewichten A und B in dem atomaren, bezw. molekularen Verhältnis a und b, sodaß $a + b = 100$ ist, entsprechend den Gewichtsprozenten p und q, sodaß $p + q = 100$ ist, gemischt werden, so gilt

$$\frac{A \cdot a}{A \cdot a + B \cdot b} = \frac{p}{100}, \qquad \frac{Aa}{Bb} = \frac{p}{q}, \qquad \frac{A \cdot a \cdot q}{B \cdot b \cdot p} = 1.$$

Unter Anwendung des Theorems von Menelaos stellen OA und AB die Atomgewichte der beiden Komponenten dar, der Punkt C wird willkürlich gewählt, mindestens jedoch in einem Abstand von 100—200 *mm* von OAB, und das Dreieck ABC ausgezogen. Dessen beide neue Schenkel werden durch ein Koordinatennetz in % unterteilt. AD soll die Gewichtsprozente p der Komponente A darstellen, dann ergibt die

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 438 (1932).

Verlängerung von OD bis E die Strecke BE = a, d. h. die Atomprozente von A. CD und CE sind die entsprechenden Werte für die Komponente B.

Die Formel kann auch

$$\frac{A}{B} \cdot \frac{q}{p} \cdot \frac{a}{b} = 1$$

geschrieben werden, dann ergibt sich: BE = q und AD = b. Die entsprechenden Werte p und a für A sind in diesem Fall CE und CD.

H. Brückner.

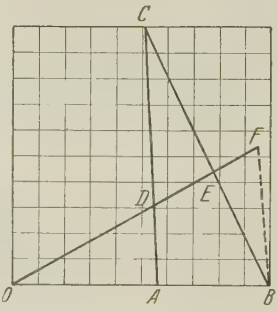


Abb. 31.

Dichtemessung. Nach einer Besprechung der verschiedenen Wege zur Bestimmung der Porosität hat R. Wasmuht[1]) ein einfaches Volumenometer und dessen Anwendung zur Bestimmung der Porosität und des wahren und scheinbaren spezifischen Gewichts poröser Massen beschrieben.

Aus der Kenntnis des wahren und des scheinbaren spezifischen Gewichts eines Stoffes läßt sich dessen Porosität leicht errechnen nach den Gleichungen

$$P = \frac{V_s - V_w}{V_s} \cdot 100 \qquad S_w = \frac{G}{V_w} \qquad S_s = \frac{G}{V_s},$$

worin sind:

P = Porosität
V_s = scheinbares Volumen
V_w = wahres Volumen
S_s = scheinbares spezifisches Gewicht
S_w = wahres spezifisches Gewicht
G = Gewicht des Probekörpers.

Da in obiger Formel für die Porosität die Volumina durch Gewicht und spezifisches Gewicht ausgedrückt werden können, läßt sich die Porosität auch nach der Gleichung

$$P\,\% = \frac{S_w - S_s}{S_w} \cdot 100$$

berechnen. Die Bestimmung der Porosität läuft demnach auf eine Bestimmung des wahren und des scheinbaren spezifischen Gewichts hinaus. Hierfür hat sich das von dem Verfasser konstruierte Volumenometer als gut geeignet erwiesen. Dieses besteht, wie aus der Abb. 32 (S. 262) hervorgeht, aus einem Aufnahmegefäß a für die zu untersuchende Probe und einer anschließenden Meßbürette b. Das Aufnahmegefäß a wird durch den Stopfen d verschlossen, der mittels einer Stellschraube fest aufgepreßt werden kann. Das Gefäß a besitzt ferner einen Ablaufhahn g, während die Meßbürette durch einen Hahn c abgeschlossen werden kann. Dieser gesamte Apparat ist auf einem Holzbrett fest montiert, das in einem Eisengestell drehbar gelagert ist.

[1]) Chem. Fabrik **2**, 520 (1929).

Zur Volumenbestimmung füllt man Meßgefäß und Aufnahmegefäß mit Wasser, bezw. Quecksilber (c nach unten), verschließt a sorgfältig mit dem Stopfen d und kippt den Apparat um 180°. Durch Öffnen der Hähne g und c läßt man die Füllflüssigkeit aus g ablaufen, bis in b die Nullstellung erreicht ist. Nach Schließen von c wird der Apparat wiederum um 180° gedreht, der Stopfen d geöffnet, der zu untersuchende Probekörper in a eingebracht und d wiederum fest verschlossen. Nach

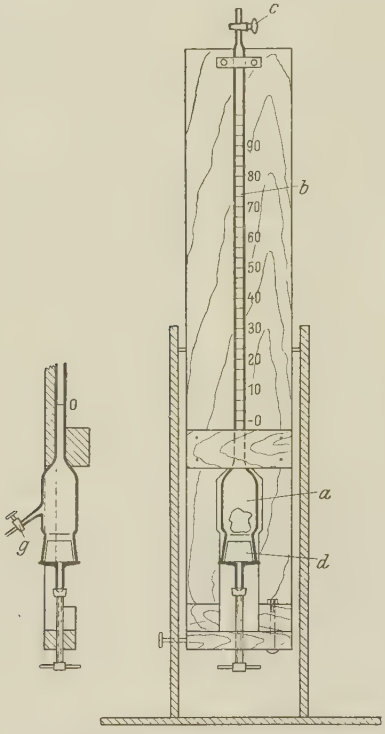


Abb. 32.

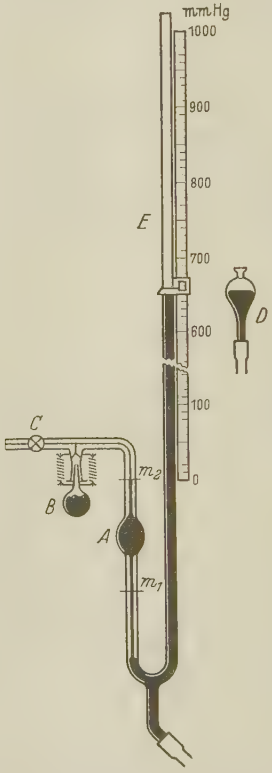


Abb. 33.

nochmaliger Drehung des Apparates kann das Volumen des Probekörpers direkt abgelesen werden.

Zur Bestimmung des (scheinbaren) Gesamtvolumens dient Quecksilber, das infolge seiner großen Oberflächenspannung nicht in die Poren eindringt. Zur Bestimmung des Gesamtvolumens (scheinbaren Volumens) nach der Auskochmethode verwendet man als Meßflüssigkeit Wasser, da die Poren der Probe in diesem Fall bereits mit Wasser gefüllt sind. Zweckmäßiger führt man die Ermittlung des wahren Porenvolumens mit einer feingepulverten Probe der Substanz durch, entweder in dem beschriebenen Apparat, wobei dieser jedoch nach jedem Versuch gründlich

von anhaftenden Pulverteilchen gereinigt werden muß, oder durch Wägung mit dem Pyknometer.

Ein neues eudiometrisches Verfahren zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichts fester poröser Körper, wie von Koks, haben B. G. Šimek und R. Kassler[1]) ausgearbeitet.

Die neu ausgearbeitete Apparatur ist aus nebenstehender schematischer Abb. 33 (S. 262) ersichtlich. Sie enthält ein Hilfsvolumen A von Marke m_1 bis m_2, dessen Inhalt v_1 vor der Zusammenstellung der Apparatur genau bestimmt werden muß. Das zu untersuchende gewogene Probestück wird in das mittels eines Normalschliffes an die Apparatur angeschlossene Kölbchen B gegeben, der Hahn C stellt die Verbindung mit der Atmosphäre her, D ist ein Niveaugefäß, E ein Manometer. Die Höhe des Niveaugefäßes kann mittels einer Mikroschraube genau eingestellt werden, die Manometerablesung erfolgt an einem mit Nonius versehenen Eisenmaßstab, wobei der Skalennullpunkt auf die Höhe der Quecksilberkuppe im breiten Schenkel des Manometers eingestellt wird.

Das Volumen von Hahn C bis zur Marke m_2 einschließlich des leeren Kölbchens beträgt v_2, das Volumen nach Einfüllen der Substanz in das Kölbchen v_3. Die Bestimmung von v_2 erfolgt derart, daß bei geöffnetem Hahn C das Quecksilber auf m_1 eingestellt, C geschlossen und die Quecksilberhöhe auf m_2 gehoben wird. Bei einem Überdruck p_1 und Barometerstand b gilt für die leere Apparatur die Beziehung

$$b \cdot (v_1 + v_2) = (p_1 + p) \cdot v_2$$

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{b}{p_1}.$$

Nach Einfüllen von g Gramm der zu untersuchenden Substanz wird das Volumen v_3 in analoger Weise wie v_2 bestimmt. Bei einem entsprechenden Überdruck p_2 gilt die Beziehung

$$v_3 = v_1 \cdot \frac{b}{p_2}$$

und das wahre spezifische Gewicht S_w errechnet sich aus der Gleichung

$$S_w = \frac{g}{v_2 - v_3} = \frac{g}{v_1 \cdot b} \cdot \frac{p_1 \cdot p_2}{p_2 - p_1}.$$

Arbeitsbeispiel:

Einwage $g = 4{,}9636\ g$

$b = 740{,}2\ mm$, $p_1 = 425{,}5\ mm$, $p_2 = 608{,}9\ mm$

$$v_1 = 4{,}9626\ ccm,\quad v_2 = 4{,}9626 \cdot \frac{740{,}2}{425{,}5}\ cmm$$

$$v_3 = 4{,}9626 \cdot \frac{740{,}2}{608{,}9} \cdot \frac{740{,}2}{608{,}9} = 6{,}0327\ cmm$$

$S_w = 1{,}9088.$

Der maximale Fehler nach dieser Methode wurde zu nur $\pm 0{,}0025\%$ festgestellt, die Genauigkeit ist demnach für technische Zwecke völlig hinreichend.

[1]) Mitt. d. Kohlenforschungsinstituts Prag, Heft 4, 254 (1932).

Die erhaltenen Werte wurden mit pyknometrisch in Petroleum und Wasser ermittelten verglichen, erwiesen sich dabei als höher und sind demnach als sicherer anzusprechen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von salbenartigen und festen Stoffen, wie Wachsen hat M. A. Rakusin[1]) folgende Methode vorgeschlagen.

Von der zu untersuchenden Substanz wird ein bohnengroßes Stück (1—2 *g*) in einen graduierten Glascylinder gebracht, der bis zu einem bestimmten Teilstrich mit 60—70%igem Alkohol gefüllt ist. Aus der Volumenzunahme und dem Gewicht läßt sich sodann nach Vornahme der üblichen Korrektionen das spezifische Gewicht errechnen.

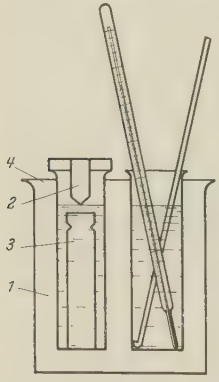


Abb. 34.

Ein neues Pyknometer[2]) nach F. G. Hoffmann[3]) beruht auf dem in Abb. 34 abgebildeten Prinzip. Zwei starkwandige Bechergläser von etwa 50 *ccm* Inhalt sind mittels eines mit zwei entsprechenden Löchern versehenen Bleches 4 in ein mit Kühlwasser gefülltes größeres Becherglas eingehängt. Das eigentliche Meßgefäß 1 trägt eine abnehmbare Meßbrücke 2, die auf zwei einander gegenüberliegenden Kerben am oberen Rand des Meßgefäßes 1 ruht und durch deren untere stumpfe Spitze eine bestimmte Flüssigkeitsmenge scharf abgegrenzt wird. Das zweite Becherglas dient zur Aufbewahrung der Nachfüllflüssigkeit und der dazu gehörigen Einfüllpipette und zur Temperaturmessung. Der Thermostat wird zunächst auf 15° C. einreguliert, worauf das Wasser im Nachfüllgefäß die gleiche Temperatur annimmt. Nun bringt man den Probekörper 3 in 1 und füllt mit der Pipette Wasser nach, bis die Flüssigkeitsoberfläche gerade die Spitze berührt.

Die Durchführung der Messung ist aus nachstehendem Beispiel ersichtlich:

Meßglas + Kohle	104,45 *g* (A)
Meßglas	79,54 *g*
Kohle	24,91 *g*
Meßglas + Kohle + Wasser bis zur Spitzenberührung . .	141,64 *g* (B)
Meßglas + Wasser bis zur Spitzenberührung	136,05 *g* (C)

Das gesuchte spezifische Gewicht der Kohle ergibt sich zu

$$D = \frac{A}{A + C - B} = \frac{24{,}91}{19{,}32} = 1{,}289.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten wird erleichtert durch Verwendung eines Senkkörpers von bekanntem Volumen

[1]) Petroleum **28**, Nr. 8, Asphalt u. Straßenbau 3 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2353 (1932). — [2]) Hersteller: Fa. F. Hugershoff G. m. b. H., Leipzig C 1, Karolinenstraße 13. — [3]) Chem. Ztg. **54**, 936 (1930).

und bekanntem Gewicht, wodurch an Flüssigkeitsvolumen gespart wird. Das spezifische Gewicht errechnet sich wie folgt:

Meßglas + Toluol bei 15° C bis zur Spitzenberührung + Senkkörper (außerhalb des Meßglases auf die Waagschale gelegt) . . . . . 177,96 *g* (E)

Meßglas + Senkkörper + Toluol von 15° C bis zur Spitzenberührung . . . . . 160,58 *g* (F)

Das gesuchte spezifische Gewicht des Senkkörpers ist dann:

$$D = \frac{E - F}{20} = 0{,}8690.$$

Gegenüber den gewöhnlichen Fläschchenpyknometern wird ein erheblich bequemeres Arbeiten bei gleicher Genauigkeit ermöglicht.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Körpern, die bei Zimmertemperatur starr, hoch viscos oder salbenartig sind und möglicherweise noch Luft oder Wasser eingeschlossen enthalten, hat W. Mass[1]) folgende Arbeitsvorschrift vorgeschlagen.

Das zu prüfende Material wird in einen Stannioltiegel (Preis je 100 Stück etwa 1,80 RM.) luft- und wasserfrei eingetragen, gegebenenfalls noch 1 Stunde lang bei 70—100° im Trockenschrank getrocknet, damit die Luftblasen und die Feuchtigkeit entweichen können; nach dem Abkühlen wird der Nettoinhalt des Tiegels festgestellt.

Nach der Wägung sorgt man durch Einstellen des Tiegels mit Inhalt in ein Wasserbad bei 20° für genauen Temperaturausgleich und bestimmt das spezifische Gewicht mittels einer hydrostatischen Waage. Mass bedient sich hierzu der Westphalschen Waage. Bei dieser wird der übliche Senkkörper durch eine Waagschale mit unten angebrachtem Haken ersetzt. An letzterem ist der Stannioltiegel mit einem Eisendraht aufgehängt. Er wird gefüllt einmal in Luft, einmal unter Wasser gewogen. H. Brückner.

Kryoskopie. Die von M. Th. François[2]) nach der Formel

$$k = \Delta M/c$$

(Δ = Gefrierpunktserniedrigung, c = Konzentration in 100 *g* Lösungsmittel) für verschiedene Fettsäuren berechneten Konstanten lassen sich nach einer Notiz von A. Boutaric und Madeleine Roy[3]) zur Berechnung der Polymerisation der in Benzol oder Nitrobenzol gelösten Substanzen verwenden. Wenn M′ das Molekulargewicht der gelösten Substanz, das sich aus dem theoretischen Wert von k ergibt, und k′ die experimentell gefundene Konstante darstellen, so gilt

$$k/M_1 = k'/M \text{ oder } M'/M = k/k'.$$

Die nach dem Quotienten k/k′ für M′/M erhaltenen Werte für die einzelnen Säuren sind folgende:

---

[1]) Chem. Fabrik **4**, 318 (1931). — [2]) Compt. rend. **193**, 1008 (1931). — [3]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **15**, 161 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1041 (1932).

Säure	Lösungsmittel	
	Benzol k = 49	Nitrobenzol k = 73
Essigsäure	1,649	1,570
Buttersäure	1,604	1,563
Capronsäure	1,541	1,505
Caprylsäure	1,493	1,486
Caprinsäure	1,431	1,322
Laurinsäure	1,350	1,051
Myristinsäure	1,060	0,084
Palmitinsäure	1,057	—

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Fettsäuren in beiden Lösungsmitteln in polymerisiertem Zustand vorliegen und daß der Polymerisationsgrad mit steigender Zahl an Kohlenstoffatomen im Säuremolekül abnimmt.

Für eine Apparatur zur Bestimmung des Gefrierpunktes mit einfachen Hilfsmitteln hat H. C. S. Snethlage[1]) an Stelle des Beckmannthermometers eine Thermosäule verwendet. Diese besteht aus je 25 Kupfer- und Konstantandrähten (⌀ 0,3 *mm*), die gegeneinander durch Überziehen mit Schellack isoliert und an den Enden verlötet sind. Das Drahtbündel wird durch Glasrohre geführt, die mit Amalgamfüllung vom Smp. 45° (3 Pb + 2 Sn + 10 Hg) ausgefüllt sind, die Drahtenden werden über einen Quecksilberunterbrecher und Widerstand von 100, bezw 1000 Ohm mit einem Galvanometer von 75 Ohm innerem Widerstand verbunden. Als Rührer der mit einem Luftmantel versehenen Glasgefäße dienen Neusilberdrähte. Die Eichung der Apparatur erfolgt mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit von auf 0,001° genau bekanntem Schmelzpunkt. Die erhaltenen Werte sollen gut reproduzierbar sein.

Für die Bestimmung des Gefrierpunktes wäßriger Lösungen haben G. Scatchard, P. T. Jones und S. S. Prentiss[2]) einen neuen exakten Gefrierpunktsapparat ausgearbeitet und beschrieben.

Der Apparat besteht aus zwei gleich großen Bechern von vergoldetem Feinsilber, die dicht nebeneinander in Dewargefäßen angeordnet sind und in Kästen aus Eis stehen. Die Messung der Temperaturdifferenz erfolgt durch 48 Kupferkonstantenthermoelemente auf 0,00002° genau. Einzelheiten der Apparatur sind im Original einzusehen. Die Verfasser bestimmten mit derselben die Gefrierpunkte von 0,001 n-Lösungen von Natrium-, Kalium- und Lithiumnitrat, ferner von Ammoniumchlorid-, -bromid, jodid, -nitrat und -sulfat.

[1]) Chem. Weekbl. **29**, 557 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2994 (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2676, 2690, 2696 (1932).

Die Gefrierpunktserniedrigung in Abhängigkeit von der Konzentration läßt sich durch die Funktion j

$$j = 1 - \Delta\,\delta/1{,}858 \,.\, v \,.\, M$$

darstellen. Darin bedeuten $\Delta\,\delta$ die festgestellte Temperaturerniedrigung, v die Zahl der Ionen, in die das Salz zerfallen ist, und M die Molarität der Lösung. H. Brückner.

Calorimetrie. Da die genaue Bestimmung der Verbrennungswärme leicht flüchtiger Substanzen in der Bombe infolge Verdampfung Schwierigkeiten bereitet, hat J. A. Clopatt[1]) vorgeschlagen, die Verbrennung derartiger Stoffe ungeschützt vorzunehmen und den Verbrennungsgrad durch Wägen der entstandenen Kohlensäure zu bestimmen. Eine genaue Untersuchung der Verbrennungsprodukte des Äthers ergab eine nur sehr geringe Bildung von Essigsäure und von Kohlenoxyd, während Ketone, Aldehyde und Alkohole nicht nachgewiesen werden konnten.

Im einzelnen wurden folgende Verbrennungswärmen festgestellt: α-Methyl-β-äthylacrolein (903 kcal/Mol), Allylaceton (899), Äthylidenaceton (726), β-Methylstyrol (1145), Tiglinaldehyd (689), Diallyl (929). Diese Werte sind z. T. erheblich höher als die bisher in der Literatur angegebenen. Die Erklärung hierfür wird darin gegeben, daß gemäß der Menge an gebildeter Kohlensäure der Verbrennungsgrad durchschnittlich nur 75—85% betrug.

Ein Verfahren und eine Einrichtung zur Bestimmung des unteren Heizwertes hat sich H. Junkers[2]) schützen lassen. Dieses beruht darauf, daß das zu untersuchende Gas stetig einem Calorimeter zugeführt wird, das von einem Kühlmittelstrom durchflossen wird. Das gebildete Verbrennungswasser verdampft durch eine besondere Anordnung stetig und verringert somit durch seine Verdampfungswärme die den oberen Heizwert des Brennstoffs bestimmende Temperaturdifferenz.

Die Verdampfung des Verbrennungswassers erfolgt entweder direkt durch die Calorimeterflamme oder durch eine besondere Wärmequelle. Im letzteren Fall wird das Verbrennungswasser durch den Kühlwasserstrom wieder kondensiert. Die dadurch bedingte Temperaturerhöhung des Kühlmittels wird von der durch die Aufnahme der Verbrennungswärme im Wärmeaustauscher bewirkten Temperaturerhöhung selbsttätig in Abzug gebracht. H. Brückner.

Apparate. Einen zweckmäßigen vielfächerigen Wasserbad-Trockenschrank mit Destillatgewinnung und Gasheizung hat kürzlich E. Rupp[3]) beschrieben. Die Neuerung[4]) besteht in einer Trennung von Schrankoberteil und -unterteil. Sie wird erreicht durch Einhängen des bodenlosen Schrankes in eine niedrige kupferne Wasserwanne, deren Wasserstandshöhe mittels eines Überlaufs auf

[1]) Soc. Scient. Fennica Comment. phys. math. **6**, Nr. 4 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1329 (1932). — [2]) D.R.P. 551551, Kl. 42i; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1400 (1932). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 611 (1932). — [4]) Hersteller: W. Bitter, Bielefeld.

2—3 *cm* konstant gehalten wird. Diese Wanne läßt sich leicht abheben und nach der üblichen Lebensdauer von 4—5 Jahren erneuern, während der eigentliche Schrank bedeutend längere Zeit haltbar bleibt und vollkommen dampfdicht im Wasserbad steht.

Durch Kondensation des Abdampfes in einem Kupferkühler mit Vorstoß aus Zinn können je Stunde gleichzeitig bis zu 5 Liter destilliertes Wasser von genügender Reinheit gewonnen werden.

Eine einfache Vorrichtung zum Konstanthalten des Wasserstandes in einem Wasserbad nach T. B. Vinycomb und A. I. Vogel[1]) beruht auf folgendem Prinzip:

Das Zuleitungsrohr, das in üblicher Art aus einem Zulauf für das Frischwasser mit Überlaufröhre besteht, ist an dem Bad beweglich angebracht. Durch entsprechende Neigung des Zuleitungsrohres läßt sich das Niveau im Wasserbad in jeder gewünschten Höhe einstellen.

In einer Notiz macht die Firma W. Morse, Röhm und Haas Co.[2]) auf eine Neuerung für die Kalibrierung von Büretten aufmerksam. Diese besteht darin, daß im Anschluß an die Skala weitere kleine Meßmarken (etwa für insgesamt 1 *ccm*) angebracht sind, sodaß man bei Überschreitung des eigentlichen Meßbereiches infolge Unachtsamkeit oder Mehrbedarfs an Lösung die Bestimmung dennoch zu Ende führen kann.

Die Neukonstruktion einer Nitrierbürette hat E. de Bartholomaeis[3]) veröffentlicht. Diese besitzt gegenüber den bisher gebräuchlichen Konstruktionen den Vorzug, daß sämtliche Teile der Apparatur übereinander angeordnet sind. Im einzelnen besteht sie aus folgenden Teilen: Ein Meßcylinder A von 20 *ccm* Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen (mit Luftloch) mündet unten in einen Hahn 1, anschließend folgen nach unten ein Rohr mit offenem seitlichen Ansatz, ein weiterer Hahn 2, ein Glasschliffstöpsel mit Luftloch, eine Birne B, ein Hahn 3, ein kalibriertes Rohr C von 5 *ccm* Inhalt und $^1/_{40}$ *ccm*-Teilung und oberem durch Stöpsel verschlossenen Kugelansatz D, ein Hahn 5 und ein Ablaßrohr.

Zur Durchführung einer Nitrierung werden 1—5 *ccm* des zu untersuchenden Öls in B eingefüllt und nach Öffnung von D durch Hahn 3 langsam nach C eingelassen. Nach Zufließen einiger Tropfen 80%iger Schwefelsäure aus A und D nach C wird das Ölvolumen abgelesen, die gesamte Flüssigkeit nach B zurückgeführt, in A das Nitriersäuregemisch (2 Vol. auf 1 Vol. Öl) eingeführt und nach Öffnen von 2 tropfenweise nach B gegeben, die Nitrierung unter Schütteln und Kühlung mit kaltem Wasser vervollständigt und Hahn 2 geschlossen. Nun wird 1 Stunde lang stehen gelassen. Die unterste Schicht (unverbrauchte Nitriersäure) wird durch die Hähne 3 und 4 abgelassen, in A wird Schwefelsäure (D 1,84) eingefüllt (1 Vol. auf 1 Vol. Öl) und rasch nach B abgelassen. Dann wird

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 2088. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 263 (1932).— [3]) Annali Chim. Appl. 22, 258 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 570 (1932).

2 Minuten lang geschüttelt und nach Ablassen der unteren Schicht, die die Nitroverbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe gelöst enthält, die restliche Ölmenge in C nach Ausspülen von A und D mit einigen Tropfen Schwefelsäure volumetrisch bestimmt.

Zum Veraschen organischer Materialien zwecks Bestimmung ihres Gehaltes an Jod hat G. M. Karns[1]) eine Apparatur ausgearbeitet.

Diese besteht aus einem 1 Liter fassenden Rundkolben mit nach unten offenem Hals aus Pyrexglas mit Gaszu- und -ableitung und eingeschliffenem Stopfen. In letzteren ist ein weiteres Glasrohr eingeschmolzen, das am oberen Ende einen Ring aus Platinblech trägt, während das untere Ende mit einem Gummistopfen abgeschlossen wird. Durch diesen wird ein Messingdraht geführt, dessen Ende in eine Scheibe aus gleichem Material ausläuft. Der Kolben wird mit Sauerstoff (1 *l*/Stde.) durchgespült; die Abgase werden durch Waschflaschen geleitet. Das zu veraschende Material (35—60 *g*) bringt man auf die herabgezogene Messingplatte, überschichtet es mit Baumwolle, leitet einen langsamen Kohlensäurestrom ein, zündet die Baumwolle an und setzt den Einsatz schnell in den Rundkolben ein. Die Einstellung der Verbrennungsgeschwindigkeit erfolgt durch langsames Einschieben des Messingrohres.

Die Abgase werden in zwei nachgeschalteten Waschflaschen, von denen die erste auf 0° gekühlte Natriumbisulfitlösung, die zweite Kalilauge enthält, ausgewaschen. Die Verbrennungsgeschwindigkeit wird auf rund 25 *g* je Stunde eingestellt, wobei keine äußere Kühlung der Apparatur notwendig ist.

Unter Bezugnahme auf diese frühere Veröffentlichung hat G. M. Karns[2]) nunmehr weitere Einzelheiten für die Bestimmung des Gehaltes organischer Materialien an Jod mitgeteilt. Es wurde vor allem angestrebt, zur Waschung der Abgase möglichst wenig flüssige und feste Reagenzien zu benötigen. Die Abgase werden zunächst durch je eine mit Eis und Eis-Kochsalzgemisch gekühlte Vorlage geleitet, um den Verbrennungswasserdampf zu kondensieren, wobei die Abscheidung der Flüssigkeitsnebel und etwaiger Staubanteile durch Füllung der Vorlagen mit Glaswolle befördert wird. Daran schließt sich ein Cottrell-Rohr an, das die letzten Nebelspuren aus dem Gas entfernen soll. Der Niederschlag in diesem Entnebler enthält durchschnittlich 3—8% des gesamten Jods. Die Hauptmenge des letzteren wird in zwei mit Aceton-Kohlensäureschnee gekühlten Vorlagen zurückgehalten. Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Körper wird hierbei ferner Stickoxyd ausgefroren, sodaß vor Erwärmung dieser beiden Gefäße das Kondensat alkalisiert werden muß. Sicherheitshalber wird darauf das Abgas nochmals durch einen Cottrell-Entnebler geleitet, in dem jedoch höchstens noch Spuren von Jod zurückgehalten werden.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 299 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 375 (1932).

Die Vorlagen werden darauf mit Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen; das Volumen der Waschflüssigkeit einschließlich des Nachspülens soll 300 *ccm* nicht überschreiten.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Jods hängt vor allem von der Vollständigkeit der Oxydation des zu veraschenden Materials ab. Bei einer Zuleitungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 1,4 *l*/Min. werden durchschnittlich 90—92% des wahren Jodgehalts gefunden.

Zum Lockern „festgefrorener" Hähne hat H. W. Bailey[1]) einen Druckapparat empfohlen. Dieser besteht aus einer Klammer, in deren Backen der festgefrorene Hahn eingesetzt wird, und einer mit der Klammer verbundenen, axial auf das Hahnküken gerichteten Schraube. Wird diese angezogen, so wird durch ihren Druck der festhaftende Hahn herausgedrückt.

Einen neuen Entwicklungsapparat[2]) zur quantitativen Bestimmung von Kohlensäure, Sulfidschwefel usw. haben K. Wagenmann und H. Triebel[3]) konstruiert. Das Wesentlichste dieser Neukonstruktion sind folgende Punkte:

Der mit dem Kolben verbundene Kühler soll die zur Zersetzung der Materialprobe dienende verdampfte Flüssigkeit möglichst vollständig kondensieren und in den Kolben zurückführen. Um Absorptionsverluste der entwickelten Gase an der Innenwand des Kühlers zu vermeiden, wird die Kondensationsfläche des Kühlers während der Ausführung der Analyse gegen Ende in kurzen Zeitabständen mehrmals ohne Öffnen des Apparates in den Kolben abgespült: diese Fehlerquelle ist somit ebenfalls ausgeschaltet.

Im einzelnen besteht das Gerät aus einem Zersetzungskolben, einem mit Schliff aufgesetzten Rohrkühler und einem Kühleraufsatz, der sowohl zum Nachspülen des Kühlerrohres als auch zum Einleiten des indifferenten Spülgases dient. Sämtliche Apparaturteile sind durch Normalschliffe verbunden und durch die Art ihrer Konstruktion möglichst gegen Bruchgefahr geschützt. Der Gebrauch der Apparatur ist der allgemein übliche.

Ein Schüttelkolben, der eine Kombination eines Kochkolbens mit einem Scheidetrichter darstellt, wird nach einer Mitteilung von H. Barsch[4]) vom Glaswerk Schott & Gen., Jena, hergestellt.

Er besteht aus einem Rundkolben mit eingeschliffenem Stopfen, durch den ein Glasrohr mit Absperrhahn eingeschmolzen ist, das innerhalb des Kolbens bis nahe an den Boden ragt und am unteren Ende in einer Biegung und Verjüngung ausläuft.

Dieser Schüttelkolben kann z. B. zur Bestimmung des Fettgehaltes in Butter, Margarine, Fleisch, Wurst, Käse, Eiinhalt, Zuckerwaren und kondensierter Milch unter Anwendung von Trichloräthylen als Lösungs-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 324 (1932). — [2]) Hersteller: Hallesche Laboratoriums-Geräte-Gesellschaft, Halle a. S., Bergstraße 6. — [3]) Chem. Ztg. **56**, 444 (1932). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 622 (1932).

mittel verwendet werden, ferner zur Ermittlung des Gehaltes von Seife an Fettsäuren usw.

Das Flüssigkeitsgemisch kann nach Abtrennung in zwei Schichten durch den Absperrhahn verlustlos in Meßcylinder übergeführt werden.

Eine Umwälzpumpe für Gase in einem geschlossenen Kreislauf nach E. B. Kester[1]) ermöglicht es, 6—20 *l* Gas je Stunde ohne Wartung umzupumpen.

Durch eine Wasserstrahlpumpe wird in einem Röhrensystem ein Vakuum erzeugt, durch das Quecksilber in die Höhe gesaugt wird. Wenn es in einem Rohr bis zur Mündung gestiegen ist, fällt es in ein zweites Rohr. Aus einem seitlichen Rohr tritt dann Luft ein und das Vakuum sinkt. Hierauf bewirkt dann die Wasserstrahlpumpe wieder ein Aufsteigen des Quecksilbers im ersten Rohr.

Diese pulsierenden Bewegungen des Quecksilbers bewirken ein Ansaugen des umzuwälzenden Gases über zwei mit Quecksilber gefüllte Waschflaschen. Die Umwälzgeschwindigkeit des Gases wird bestimmt von der Größe des Querschnitts des Rohres, in das das Quecksilber sich ergießt und der Leistungsfähigkeit der Wasserstrahlpumpe.

Den interessanten Fall der Zerstörung einer Glasflasche durch Akkumulatorenschwefelsäure von 22—24° Be hat L. Farcy[2]) kürzlich beschrieben. Die Flasche war zersprungen und ihre innere Oberfläche unter Ausscheidung von Kryställchen stark angegriffen. Letztere erwiesen sich als Alaun. Die Glasoberfläche hatte ferner blättchenartige Rosetten von 5—7 *mm* Dicke ausgeschieden, die sich durch Oxydation mit Luftsauerstoff mit einer dünnen Eisenhydroxydschicht überzogen.

Einen neuen Mikroskop-Heiztisch zur Beobachtung und zur Schmelzpunktbestimmung im durchfallenden und auffallenden Licht haben C. Weygand und W. Grüntzig[3]) entwickelt; dieser kann bei mikrochemischen Untersuchungen allgemein Verwendung finden. Die Erhitzung des Tisches erfolgt mittels eines Chromnickelheizdrahtes. Der Apparat fand bei Untersuchungen über natürliche Fette Verwendung, bei denen es sich ergab, daß Polymorphiefragen für die exakte Schmelzpunktbestimmung eine große und bisher unbeachtete Bedeutung besitzen. Einzelheiten der Apparatur (Hersteller E. Leitz, Wetzlar) sind im Original ersichtlich.

Einen sehr zweckmäßigen Handkneter[4]) für die Herstellung von Emulsionen im Laboratorium haben kürzlich H. Schrader und H. Stahl[5]) beschrieben. Mit diesem können selbst von Ungeübten stets gleichmäßig beschaffene und daher mit Sicherheit vergleichbare Emulsionen erhalten werden, die den besten maschinell hergestellten völlig gleichwertig sind. Die Wirkungsweise des Apparates beruht darauf, daß man eine vielfach durchlochte Platte in einem Cylinder

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 298 (1932). — [2]) Ann. falsific. **25**, 290 (1932). — [3]) Mikrochemie **10**, 1 (1931/32). — [4]) Hersteller: Th. Goldschmidt A.-G., Essen. — [5]) Chem. Fabrik **5**, 190 (1932).

hin und her bewegt und auf diese Weise den Inhalt durch die Bohrungen der Platte treibt. Zuvor wird mittels einer Hand- oder Wasserstrahlpumpe die Apparatur luftleer gepumpt und durch eine Stopfbüchse während der Handhabung das Vakuum gehalten. Als zweckmäßigste Größe hat sich eine solche von 250 *ccm* Leerraum erwiesen, es können jedoch auch Handapparate für mehrere Kilogramm Einsatz gebaut werden.

Für die Durchführung einer Emulgierung wird der Kopf des Handkneters abgeschraubt, die abgewogenen Substanzen werden eingefüllt, der Kopf wird wieder aufgeschraubt, evakuiert und das Gemisch durch Hin- und Herbewegen des Stempels durchgearbeitet, bei Vergleichsversuchen stets mit gleicher Zahl von Stößen. Bei festen Bestandteilen wird der Apparat in ein Wasserbad entsprechender Temperatur gebracht und nach der Emulgierung durch Einsetzen in ein Gefäß mit kaltem Wasser wieder abgekühlt.

Zur Entleerung wird der Kopf des Cylinders wieder abgeschraubt und die Masse mit einem Spatel herausgenommen oder nach Einsetzen eines Abfüllröhrchens in den unteren Stutzen des Apparates und Bedecken der Lochplatte mit einer Gummischeibe in Tuben oder Röhrchen gepreßt.

Im Gegensatz zu Emulgierungen in einem Mörser werden im Handkneter sämtliche Bestandteile sofort zusammengegeben; erst dann wird die Emulgierung vorgenommen.

Die experimentelle Anordnung eines elektrischen Kurzschlußofens nach W. Nernst und G. Tammann zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten in neutraler, oxydierender und reduzierender Atmosphäre haben O. Weigel und F. Kaysser[1]) beschrieben, wobei die Temperaturmessung mittels eines Wasserpyrometers erfolgt.

Als Fixpunkt für die pyrometrischen Eichungen dient zweckmäßig Korund mit einem Schmelzpunkt von $2010^0 \pm 10^0$. Eingehend wurden die Schmelztemperaturen und Schmelzvorgänge von Magnesiaspinell, Chrysoberyll und Phenakit untersucht, ferner wurden orientierende Messungen an Benitoit, Beryll und einigen Zink- und Eisenspinellen vorgenommen.

Im Anschluß daran wird noch mitgeteilt, daß die Wartenbergschen Werte für die Schmelztemperaturen des Rhodium und Iridium mit 1970^0, bezw. 2415^0 gegenüber den Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt den Vorzug verdienen.

Über eine Hochdruckapparatur zur Durchführung von Reaktionen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und höherem Druck hat kürzlich H. Adkins[2]) berichtet. Es sei auf das Original verwiesen.

Die häufig geübte Art des Paraffinierens durch Schmelzen des festen Paraffins vermittels einer Lockflamme besitzt insbesondere

[1]) Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A **64**, Beilageband 321 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3640 (1931). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 342 (1932).

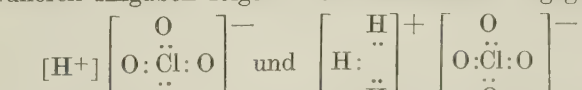
beim Abdichten geneigter Stellen Mängel. Diese Nachteile lassen sich nach einer Notiz von N. Schapiro[1]) auf folgende Weise vermeiden, wobei ein sauberes und schnelles Arbeiten erzielt wird.

Ein kleiner Erlenmeyer- oder ähnlicher Kolben wird mit verflüssigtem Paraffin gefüllt; mittels eines durchbohrten Korkens wird ein Pipettiergläschen nach Art der für Arzneizwecke verwendeten aufgesetzt. Wenn paraffiniert werden soll, wird das Paraffin im Kölbchen zum Schmelzen erwärmt und mittels der Pipette auf die abzudichtende Stelle aufgetragen, wobei das Paraffin infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Glases eine zeitlang flüssig bleibt. Bei größeren abzudichtenden Stellen kann man sich hierfür auch eines Chlorcalciumröhrchens von üblicher Form bedienen, dessen Ende etwas ausgezogen ist. Der weite Hals des Röhrchens wird mit festen Paraffinstücken gefüllt, das Röhrchen in einer Klammer mit der Spitze schief nach unten eingespannt und das Paraffin durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen gebracht. Dieses fließt dann aus der ausgezogenen Spitze langsam aus und kann bequem und sauber auf die abzudichtende Stelle aufgetragen werden. H. Brückner.

Temperaturregelung und Trocknung. Ein Relais für Thermoregler hat L. G. Wesson[2]) beschrieben. Dieses soll sich durch besondere Zuverlässigkeit gegen Lichtbogenbildung an der Unterbrechungsstelle auszeichnen. Dies wird dadurch erreicht, daß die Quecksilberoberflächen der Kontakte mit Petroleum überschichtet sind.

Die strukturellen Beziehungen zwischen den Hydraten der Überchlorsäure sowie des Magnesiumperchlorats haben G. F. Smith, O. W. Rees und V. R. Hardy[3]) untersucht.

Für die Überchlorsäure und deren Monohydrat werden im Gegensatz zu früheren Angaben folgende Strukturformeln angegeben:



* In der stabilen Form ist nur das Kation vollkommen hydratisiert, in der labilen Form dagegen auch das Anion.

Der Übergang des Hexahydrats von Magnesiumperchlorat in das Tetrahydrat erfolgt bei 150—200° beim Evakuieren auf 10—15 *mm* Hg, in das Dihydrat darauf bei einem Vakuum von 3—4 *mm* Hg.

Bei der Bestimmung der Lösungswärmen der einzelnen Hydratstufen wurden beim Auflösen von etwa 8 *g* in 830 *g* Wasser folgende Werte erhalten:

$MgClO_4$	32700 cal/Mol
$MgClO_4 . 2H_2O$ . . .	19200 „
$MgClO_4 . 4H_2O$ . . .	8000 „

[1]) Chem. Ztg. **56**, 426 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 179 (1930). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3513 (1932).

Wasserfreies Magnesiumperchlorat (Anhydron) stellt das wirksamste sämtlicher handelsüblichen Trockenmittel dar.

Ein von Eduard Seyffert[1]) angegebener Laboratoriums-Vakuum-Verdampf- und Destillier-Apparat System Seyffert[2]), ermöglicht es, die für den praktischen Gebrauch eines Heizrohrverdampfers oder Destillierapparates zum Verdampfen oder Destillieren einer Flüssigkeit erforderlichen Bestimmungen mit großer Genauigkeit durchzuführen. Er stellt eine genaue Nachbildung der Verdampf- oder Destillierapparate der Praxis dar. Im einzelnen besteht er aus einem Verdampfkörper, einem Heizkörper, sowie Umlaufrohren. Die Heizung erfolgt mit Dampf.

Da eine gläserne Apparatur verwendet wird, kann man den Verdampfungsvorgang, insbesondere die Schaumbildung und das Verkrusten an den Wandungen des Heizrohres bei zu starker Konzentrierung der Lösung genau beobachten. H. Brückner.

Einen Bericht über Neuerungen an Vakuum-Trockenschränken hat Holland-Merten[3]) gegeben. Die Vakuumtrocknung hat dank ihrer zahlreichen Vorteile eine immer größere Verbreitung erfahren. Das wesentlichste konstruktive Erfordernis bei einer zweckmäßigen Ausführung ist eine günstige Wärmeübertragung, da der von oben her eingestrahlte Wärmeanteil nur etwa 20% der gesamten an das zu trocknende Material übertragenen Wärme beträgt. Die Verdampfleistung wird somit um so größer, je geringer der einzelne Plattenabstand ist, wobei die einzelnen Platten zweckmäßig unter Anordnung von Dampfverteilungs- und Kondenswasser-Sammelrohren parallel zu schalten sind.

Der Wirkungsgrad wird durch Anwendung von Dampfzirkulationsgarnituren erzielt. Die höhere Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes bewirkt eine Steigerung der Verdampfungsleistung ferner dadurch, daß die Ableitung des Kondenswassers aus den einzelnen Platten schneller und restloser erfolgt.

Das vakuumstabile Gehäuse des Vakuumtrockenschrankes wird zweckmäßig viereckig ausgebildet, um die Wandungen so dicht als möglich an die Heizelemente heranzubringen.

Anschließend wird eine Beschreibung des Reihen-Trockenschrankes, System Vakuumtrockner[4]), gegeben. Dieser ist nicht mehr in Gehäuse und Heizsystem unterteilt, sondern besteht aus einzelnen Gliedern, die durch Aufeinandersetzen von Einzelelementen einen kompletten Trockenschrank ergeben, der jederzeit vergrößert werden kann. Der Abstand der einzelnen Heizplatten ist bei diesem System durch den Fortfall von Stopfbüchsendurchführungen, Flanschenverbindungen usw. auf das geringstmögliche Maß herabgesetzt. H. Brückner.

Gasanalyse. Über gasanalytische Untersuchungen bei Kohlenoxydvergiftungen, beim Atmungsnachweis und die

[1]) Chem. Ztg. **56**, 871 (1932). — [2]) Hersteller: Firma Eduard Seyffert, Düsseldorf. — [3]) Chem. Ztg. **55**, 153 (1931). — [4]) Hersteller: Vakuumtrockner G.m.b.H., Erfurt.

Anwendbarkeit des Stickoxyds bei der Herzanalyse auf Sauerstoff berichtet F. Dyrenfurth[1]). Das Kohlenoxyd in Lungengasen wird durch Überleiten über Jodpentoxyd bestimmt:

$$J_2O_5 + 5\,CO = 5\,CO_2 + J_2.$$

Das Gas wird zunächst durch rauchende Schwefelsäure (zur Absorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe), dann durch konz. Schwefelsäure (zur Absorption der SO_3-Nebel), nun durch Kalilauge, hierauf über Aktivkohle (zur Beseitigung von flüchtigen Ölen und Fettdämpfen), schließlich über Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd geleitet und dann bei 140—150° über Jodpentoxyd umgesetzt. Das abgeschiedene Jod wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert. Vor jedem Versuch wird alles Jodpentoxyd durch Überleiten von Luft bei 198° aktiviert. Das Lungengas selbst wird durch Auskochen der Lungenstücke in luftfreier gesättigter Kochsalzlösung gewonnen. Man beschickt einen Rundkolben mit Niveaugefäß fast vollständig mit der Kochsalzlösung, drückt das Lungenstück hinein und setzt danach mittels eines Schliffs eine kleine wassergekühlte Gasbürette, ebenfalls mit Niveaugefäß auf den Kolben auf. Jetzt wird mittels des Niveaugefäßes der restliche Raum mit Kochsalzlösung gefüllt und durch einen Hahn von der Bürette abgesperrt. Ist durch Erhitzen das Gas ausgetrieben (der Überdruck wird durch das Niveaugefäß aufgenommen), so läßt man es in die ebenfalls mit Kochsalzlösung gefüllte Bürette aufsteigen. Nun kann es untersucht werden.

Sauerstoff in Lungen läßt sich so nicht bestimmen, weil während des kurzen Öffnens beim Einbringen des Materials sich schon genügend Sauerstoff in der Kochsalzlösung löst, um Fehler hervorzurufen. Deshalb treibt der Verfasser jetzt das Gas in Stickstoffatmosphäre oder auch im Vakuum über Quecksilber aus, wobei er das cylindrische Gefäß mit Niveaukugel durch einen Dampfmantel beheizt. Das Evakuieren geschieht erst nach dem Einbringen des Lungenstücks durch einfaches Senken des Quecksilbers.

Alle zu untersuchenden Organteile müssen erst sowohl gehärtet (durch Behandeln mit hochprozentiger Sublimatlösung) als auch getrocknet werden.

Den Nachweis von Sauerstoff in Herzgasen führt der Verfasser mit Stickoxyd durch. Eine Glaskugel mit zwei Hähnen wird mit Stickstoffmonoxyd unter Unterdruck gefüllt. Der zweite Hahn ist mittels Schliffs aufgesetzt und mündet in einer feinen Spitze, die in das zu untersuchende Herz hineingestoßen wird und dort abbricht, so den Weg für das anzusaugende Gas freigebend. Störende Flüssigkeiten werden durch Watte oder ein Kohlenfilter zurückgehalten. Da der Hahn mit Schliff aufgesetzt ist, lassen sich diese Filter leicht erneuern.

Die Messung der Gaskonzentrationen zur Kontrolle von Vergasungen beschreibt A. B. P. Page[2]). Es handelt sich um die

[1]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **19**, 228 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 369 T (1932).

Messung des Gehaltes an aggressiven Gasen in der Atmosphäre von vergasten Räumen. Nach einer ausführlichen Besprechung der hierfür vorgeschlagenen Methoden entscheidet sich der Verfasser für die Vakuumflaschenmethode. Nach einer kritischen Besprechung der dabei bisher geübten Arbeitsweise schlägt er die in Abb. 35 wiedergegebene Anordnung vor.

Ein 1 *l*-Rundkolben ist mittels eines Gummistopfens verschlossen, der ein kleines Stück Rohr zum Evakuieren und eine Capillare von

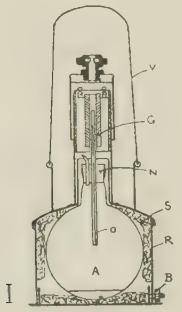


Abb. 35.

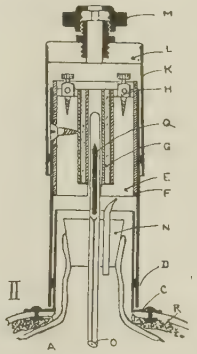


Abb. 36.

12 *cm* Länge (0) trägt. Ihr Durchmesser soll so groß sein, daß der Kolbendruck in 2 Minuten von 2 *cm* Quecksilber auf Atmosphärendruck steigen kann. Am äußeren Ende ist ein Stück dünnwandiges Glasrohr (G) von 5 *cm* Länge und 3 *mm* Durchmesser angeschmolzen (s. Abb. 36). Darin befindet sich ein eiserner Nagel. Die Röhre ist oben möglichst dünnwandig zugeschmolzen. Die so vorbereitete Flasche sitzt in einem mit dickem Filz (S) ausgestatteten eisernen Behälter (R) mit Messinghals (C), über den eine Messingröhre D gestülpt ist. Diese trägt im oberen Ende einen Holzklotz (E), der mit Bakelit umgeben ist. Dieser wieder trägt das Solenoid (G) (250 Ohm). Die beiden Schrauben (H) dienen der Stromzuführung. Über das Ganze ist die Kappe (K) gestülpt, eine Messingröhre mit Holzverschluß (L), durch dessen Mitte die elektrischen Kabel geführt werden. Drei feine Bohrungen, die zum Zurückhalten von Staub usw. mit feiner Gaze verschlossen sind, dienen zum Lufteintritt.

Der Kolben wird mit Reagens beschickt, evakuiert, das dazu dienende Rohr abgeschmolzen, und die Vorrichtung in der beschriebenen Weise zusammengesetzt. Sie kann nun in dem betreffenden Raum aufgestellt und im gewünschten Augenblick geöffnet werden; beim Einschalten des Stromes zieht das Solenoid den Nagel an und dieser durchschlägt das Glasrohr. Die Öffnung kann also, wenn man die Zuleitungen entsprechend legt, auch von außen erfolgen.

Bei Cyanwasserstoffdurchgasungen dienen 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge als Reagens. Es wird mit 0,02 n-Silbernitratlösung titriert. Bei Äthylen-

oxyddurchgasungen dient Magnesiumchloridlösung (sauer, gesättigt) als Reagens. Um Verluste von Chlorwasserstoff beim Evakuieren zu vermeiden, wird in diesem Fall eine Capillare von der in Abb. 37 wiedergegebenen Form benutzt. Man gibt in den Kolben 50 *ccm* der $MgCl_2$-Lösung, in das Reservoir P (10 *ccm*) 5 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure, evakuiert auf 20 *mm* Quecksilber, schließt und bringt nun durch Schütteln die Schwefelsäure mit der Bodenlösung zur Reaktion. Der entstehende Chlorwasserstoff wird bald wieder absorbiert. Mit dieser Lösung reagiert Äthylenoxyd in der Kälte unter Bildung von Chlorhydrin. Der Säureüberschuß wird mit 0,5 n-Natronlauge zurücktitriert.

Ist die Flasche vakuumdicht, so können mehrere Tage zwischen Vorbereitung und Gebrauch vergehen, ohne daß die Ergebnisse beeinflußt werden. Ebenso hat eine Temperaturerhöhung von 10° keine Fehler verursacht. Auch der Absorptionsfehler, der dadurch hervorgerufen wird, daß Cyanwasserstoff sofort absorbiert wird und so mehr als 1 *l* Gas einströmt, ist gering, ebenso der Fehler, der durch Diffusion entstehen könnte. Bei der Angabe des Volumens sind die 50 *ccm* Lösungsmittel, ferner 2,6% für zurückbleibende Luft und im Fall, daß Äthylenoxyd bestimmt wird, 10 *ccm* für das Reservoir P abzuziehen. Die Methode ergibt gut reproduzierbare Werte.

Abb. 37.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Argon beschreibt H. Copaux[1]). Sie beruht auf der großen Affinität der Gase, besonders des Stickstoffs, für Lithium. Ein Pyrexrohr von 15 *mm* Durchmesser, 2 *mm* Wandstärke und 40 *cm* Länge ist einerseits mit einem Manometer verbunden, am anderen Ende zwecks Abschmelzens mit einer Einschnürung versehen, an die ein T-Stück anschließt, dessen einer Schenkel zur Vakuumpumpe, dessen anderer Schenkel zum Gasvorrat führt. Auf der Seite des Manometers steht im Rohr ein Schiffchen aus Eisenblech mit Phosphorpentoxyd, auf der anderen Seite ein solches mit metallischem Lithium (0,25 *g*). Man evakuiert das Rohr, läßt dann das Gas ein und verschließt das Rohr durch Abschmelzen. Jetzt erhitzt man das Lithium bis zur schwachen Rotglut. Sobald kein Druckabfall mehr festzustellen ist, läßt man erkalten und liest den Druck ab. Aus dem Anfangsdruck, dem Enddruck und dem Volumen läßt sich der Gehalt an Argon berechnen.

Wenn das zu untersuchende Gas im wesentlichen aus Wasserstoff oder Sauerstoff besteht, wird die Absorptionsgeschwindigkeit nach einiger Zeit stark herabgesetzt, infolge der Ausbildung einer Hydrid- oder Oxydhaut auf dem Lithium. Dann ist es vorteilhaft, ein drittes Schiffchen mit Kupfer oder Kupferoxyd einzuführen, um den größten Teil des Sauerstoffs zu binden oder den Wasserstoff zu verbrennen. Dieses Schiffchen wird zuerst erhitzt.

Sobald das Quecksilber in dem dem Reaktionsrohr zugekehrten Schenkel des Manometers unrein geworden ist, muß es gereinigt werden,

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 989 (1932).

da sonst Fehler entstehen. Im übrigen verläuft die Reaktion so gut, daß auch die in dem Manometerschenkel stehenden Gase restlos absorbiert werden. Der Argongehalt der Luft wurde so bei zehn Bestimmungen zu 0,97—1,1% bestimmt, während man bisher 0,93% annahm. Handelt es sich um Gase, bei denen das Argon stark angereichert ist, so kann die Genauigkeit 1—2% erreichen.

Über den Vergleich von Gasdichten mit der Methode der im Gleichgewicht befindlichen Gassäulen berichten A. H. Snell und A. N. Shaw[1]). Wenn zwei Gase verschiedener Dichte in zwei vertikale Röhren gebracht werden, an deren oberem Ende gleicher Druck herrscht, so bewirkt die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte einen Druckunterschied am Boden derselben, der sich folgendermaßen berechnet:

$$\Delta p = gh(\varphi - \varphi'),$$

wo h die Höhe der Gassäulen und φ und φ' die Dichten der Gase bei der herrschenden Temperatur und dem gleichen Druck bedeuten. Wählt man Luft als Vergleichsgas und mißt man Δp genau, so kann man die Dichte eines unbekannten Gases bestimmen. Die Verfasser benutzen die Methode vornehmlich zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes in Luft. Die apparative Anordnung ist in Abb. 38 wiedergegeben. Die beiden Gaskolonnen (C) haben eine Höhe von 1213 *cm* und einen inneren Durchmesser von 0,8 *cm*, bezw. 2,3 *cm*. Sie sind ineinandergesetzt; die äußere ein Eisenrohr, die innere ein Kupferrohr, beide werden des öfteren miteinander in Berührung gebracht, um Temperaturströmungen zu verhindern. A ist ein Mikromanometer nach Toepler. Es besteht im wesentlichen in einer Manometerröhre in Form eines sehr flachen V, die auf eine neigbare Platte montiert ist. Sie kann zur Nullpunktseinstellung mit Hilfe der beiden Dreiweghähne kurzgeschlossen werden. Mit Hilfe zweier Glasfedern ist es an die Kolonnen angeschlossen. Als Manometerflüssigkeit dient Toluol. Einer der Menisken wird mittels einer Fadenkreuzlupe beobachtet. B ist ein Trockensystem, bestehend aus drei U-Rohren, mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein beschickt, und einem Trockenturm (P_2O_5). D ist ein Quecksilbermanometer, das sowohl mit der äußeren als auch mit der inneren Kolonne verbunden werden kann.

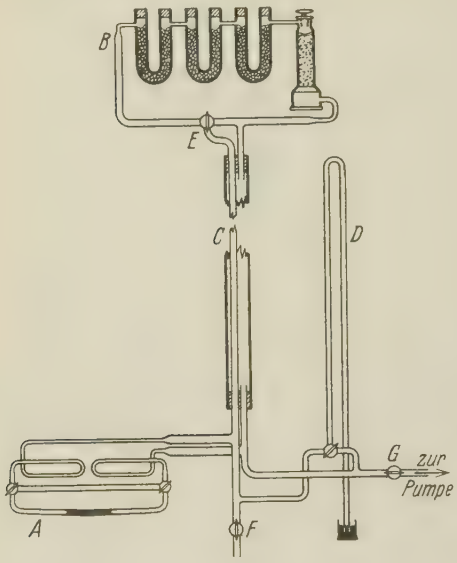


Abb. 38.

[1]) Canadian Journ. of Research **6**, 309 (1932).

Soll z. B. die Feuchtigkeit der Zimmerluft bestimmt werden, so wird der Einlaßhahn F geöffnet und der Dreiweghahn E so eingestellt, daß die Luft ihren Weg durch die Trockengefäße nimmt. Dann wird die Saugpumpe, die bei G angeschlossen ist, in Betrieb gesetzt und G so weit geöffnet, daß das Gas mit einer genügenden Geschwindigkeit durch die Trockengefäße streicht, herein durch die innere Kolonne und heraus durch die äußere. Die Gasgeschwindigkeit wird mittels des Manometers D geregelt, das zu diesem Zweck mit der äußeren Kolonne verbunden ist. Wenn genügend Luft durchgespült worden ist, schließt man F und G und dreht E um 180°, wodurch die Trockenkolonne kurzgeschlossen wird und die Kolonnen in unbehinderte Verbindung gebracht werden. Jetzt wird das Mikromanometer abgelesen und die relative Feuchtigkeit H nach der Gleichung

$$H = \frac{CT\Delta p}{F}$$

berechnet, wobei C eine von den Kolonnen abhängige Konstante und F den maximalen Dampfdruck des Wasserdampfes bei der Temperatur T bedeutet. Genau:

$$H = \frac{100.760\ T\Delta p}{gh.1{,}293.10^{-3}.273.0{,}378F}.$$

Eine gute Temperaturbeobachtung ist nötig. Eine Korrektion zur Elimination der durch etwaige Diffusion hervorgerufenen Fehler ist bei der kurzen Beobachtungszeit nicht nötig. Die Methode arbeitet sehr genau und gibt gut reproduzierbare Werte.

Über die Bestimmung von geringen Methylchloridmengen in Luft berichten F. A. Patty, H. H. Schrenk und W. P. Yant[1]). Die Methode ist der Schwefelbestimmung in Gasen verwandt. Die Luft wird mit Leuchtgas vermischt und in einem Mikrobrenner verbrannt. Die gebildeten Halogenprodukte vereinigen sich mit Ammoniak, das sich aus Ammoncarbonatstücken, die um den Brenner geschichtet sind, entwickelt, ebenso mit Ammoniumhydroxyd, das sich aus dem Ammoniak und dem bei der Verbrennung entstehenden Wasser bildet. Man sammelt die gebildeten Chloride und bestimmt das Chlor nach Volhard.

Das Methylchlorid-Luftgemisch wird seitlich in das Leuchtgas eingeführt. Sekundärluft tritt von außen dazu. Die Verbrennungsprodukte werden durch ein über den Brenner gestülptes, weites, sich nach oben verjüngendes Glasrohr seitlich in einen mit Glasperlen gefüllten Absorptionsturm geleitet, der unten in einen Ablauf mündet, durch den sich bildende Lösung in ein Becherglas tropfen kann. Was der Absorptionsturm nicht zurückhält, wird in einem an diesen anschließenden, laboratoriumsmäßigen Cottrellapparat elektrisch niedergeschlagen.

Ist eine genügende Menge Luft verbrannt, so werden alle Teile sorgfältig ausgespült. Dazu genügen 4—5 Portionen von je 50 *ccm*

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 259 (1932).

destilliertem Wasser. Die Fehler, die bei der Untersuchung von bekannten Gemischen festgestellt wurden, betrugen 2% für Konzentrationen von 600 Teilen je 1×10^6 Teilen Luft, 1% für 290 Teile je 1×10^6 Teilen Luft.

Es muß immer erst eine Blindbestimmung ausgeführt werden. Da Methylchlorid sich in Wasser löst, wird die zu untersuchende Luft in Trockengasmessern gemessen.

Nach derselben Methode wurden auch Dichlorfluormethan und Dichlordifluormethan in Konzentrationen von 2—20% bestimmt. Die Ergebnisse stimmten mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten gut überein.

Eine verbesserte Vorrichtung zur Entfernung von festen Teilchen aus strömenden Gasen beschreiben R. C. Stratton, J. B. Ficklen und E. W. Krans[1]). Es handelt sich um eine waschflaschenartige Vorrichtung, in der aber keine Flüssigkeit ist; statt einer Fritte (Intensivwaschflasche) trägt das Einleitungsrohr hier am unteren Ende einen mittels eines Gummistopfens befestigten Porzellanfiltertiegel, dessen Boden 10 *mm* vom unteren Ende des Glasrohres und gleichzeitig vom Boden der Flasche entfernt ist. Mit dieser Vorrichtung konnten Metalldämpfe aus einem Gasstrom von 0,2—1 *l* je Minute quantitativ entfernt werden. W. Forst.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. L. da Rocha-Schmidt.

Qualitative Analyse von Kationen. Für die qualitative Analyse hat kürzlich A. Ssergejew[2]) folgende spezielle Reaktionen angegeben.

a) Reaktion auf Zink. In einem Gemisch von Zinkat und Aluminat läßt sich ersteres wie folgt nachweisen. Zur Vorprüfung wird zunächst 1 *cm* der zu untersuchenden Lösung mit 10 Tropfen konz. Natronlauge und etwas Aluminiumpulver versetzt und mittels eines Glasstabes umgerührt. Eine Änderung der Farbe und Form (Quellung) der Metallteilchen läßt auf die Ausflockung von metallischem Zink schließen.

Zur genauen Bestimmung wird das Gemisch stark verdünnt, der Niederschlag durch zusammengefaltetes Filtrierpapier getrocknet und in eine Lösung von Cadmiumammoniakat eingetaucht. Die Bildung von Nadeln oder glänzenden Teilchen zeigt Zink an, da das nicht in Reaktion getretene Aluminium das Cadmium aus der Lösung nicht verdrängt. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion beträgt 0,1 *mg* Zink bei einer Verdünnung 1:1500.

b) Reaktion auf Silber. Zum Nachweis von Silber in Gegenwart von Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium gibt man zu der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 334 (1932). — [2]) Ukrain. chem. Journ. **5**, Wiss. Teil 227 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1794 (1931).

neutralen oder schwach salpetersauren Lösung 1 Tropfen metallischen Quecksilbers zu. Die Bildung grauer Nädelchen auf dessen Oberfläche zeigt Silber an. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion beträgt 0,0002 *g* in 1 *ccm* Lösung. Gestört wird die Reaktion durch Antimon-, Arsen- oder Zinnsalze. Die Behinderung durch die beiden letzteren wird durch Zusatz von etwas Kaliumjodid wieder aufgehoben, unter diesen Bedingungen können dann jedoch auch Antimon und Wismut aus der Lösung verdrängt werden.

c) Reaktion auf Kupfer. Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird auf das heiße Ende eines zugeschmolzenen Glasrohres aufgetragen und dieses darauf im unteren reduzierenden Teil eines Benzinbrenners geglüht. In Gegenwart von Spuren Kupfer erhält man einen orangeroten Anflug, bei größeren Kupfermengen wird das Glas rot gefärbt. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,0003 *mg* Kupfer. (Wohl in 1 *ccm*; im Zentralblatt-Referat fehlt diese Angabe.)

Über die Bedeutung des Ammoniumacetats in der qualitativen Mikroanalyse hat A. Scheinkman[1]) eingehend berichtet.

Da die Vorschläge in Bezug auf den Nachweis der Kationen in dieser Zeitschrift als Originalabhandlungen erschienen sind, verweise ich auf diese[2]).

Zum Nachweis der Anionen in einem Gemisch von Bleichlorid, -bromid und -jodid wird folgender Weg vorgeschlagen.

Der Niederschlag wird mit 1—2 *ccm* 2 n-Essigsäure behandelt, wodurch das Bleibromid in Lösung geht. Da mitunter gleichzeitig auch geringe Mengen Bleijodid in Lösung gehen, wird durch partielle Zugabe von Chlorwasser zunächst auf Jod und dann auf Brom geprüft. Der ungelöste Filterrückstand wird mit 1—2 *ccm* Ammoniumacetatlösung aufgenommen; in dem Filtrat prüft man mit Silbernitratlösung auf Cl- und J-Ionen. Gebildetes Silberchlorid läßt sich durch Lösen in Ammoniak, Silberjodid durch Lösen in Kaliumcyanidlösung nachweisen.

Um die Anwendung von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid bei der qualitativen Analyse zu vermeiden, hat E. Defrance[3]) folgendes Schema ausgearbeitet.

Nach Ausfällung der $Ag^{\cdot}$-, $Hg^{\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Tl^{\cdot}$-Ionen mittels Salzsäure werden die Sulfide von As, Sb, Sn, Mo, Pt, Cu, Bi und Hg aus der etwa 5% Salzsäure enthaltenden Lösung durch Zugabe von 10%iger Natriumthiosulfatlösung entfernt. Die erhaltenen Sulfide werden zunächst mit Ammonium- und Natriumcarbonat behandelt; dann versetzt man einen Teil derselben mit Zink und Salzsäure, worauf Molybdän eine blaue Lösung, Antimon einen schwarzen Niederschlag ergibt. Ein anderer Teil des Niederschlags wird mit warmer Salpetersäure aufgenommen und mit

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 732 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2208 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **83**, 176 (1931); **85**, 344 (1931). — [3]) Journ. Pharm. Belg. **13**, 771 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3123 (1931).

Ammoniak auf Kupfer und Wismut geprüft, ein dritter in Königswasser aufgenommen und durch Zugabe von Kaliumchlorid auf Platin und von Ammoniak auf Quecksilber untersucht.

Dem klaren Filtrat vom Sulfidniederschlag wird Ammoniumchlorid und überschüssiges Ammoniak zugefügt, worauf eine Fällung von FeS, der Hydroxyde von Al, Cr, U, Pb und Sn, von Phosphaten der Erdalkalien und von Ce und Th eintreten kann.

Aus diesem Filtrat lassen sich nun durch Zugabe von Ammoniumcarbonat die Erdalkalien ausfällen, deren Gemisch darauf in der üblichen Weise weiter untersucht wird.

Die darauf verbleibende Lösung wird mit Natronlauge versetzt, das vorhandene Ammoniak durch Erhitzen ausgetrieben und somit ein Gemisch der Hydroxyde von Mn, Co und Ni (letztere vollständig bei gleichzeitiger Zugabe von Brom oder Wasserstoffsuperoxyd), ausgefällt, ebenso fallen Cadmium und Magnesium als basische Carbonate aus. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst; mit 5%iger Kaliumferrocyanidlösung werden Mn, Co und Ni wieder gefällt. Dieser Niederschlag wird mit 50%iger Schwefelsäure aufgenommen. Cadmiumferrocyanid fällt dabei erst nach Zugabe von Natriumacetat zur Ferrocyanidlösung aus.

In Lösung sind nunmehr nur noch Zn, K und Li verblieben. Ersteres wird nach Neutralisieren mit Salzsäure durch Natriumcarbonatlösung ausgefällt, Kalium und Lithium werden, nach Eindampfen mit einigen Tropfen Salzsäure, durch ein Alkohol-Äthergemisch getrennt. Über den Nachweis des Natriums und über die Trennung von Kalium und Lithium von dem zugesetzten Natrium ist aus dem Zentralblattreferat nichts zu entnehmen.

Kritische Untersuchungen über die Fehlermöglichkeiten bei der Fällung der Hydroxyde mit Ammoniak haben E. H. Swift und R. C. Barton[1]) durchgeführt.

Bei Anwendung von verdünnten Lösungen und bei Abwesenheit von Ammoniumchlorid ist es zweckmäßig, die die zu fällenden Kationen enthaltende Lösung mit Ammoniak genau gegen Methylrot zu neutralisieren und jeden Ammoniaküberschuß zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen werden aus einer neben 250 *mg* Chrom, Aluminium oder Eisen und 250 *mg* Mangan, Nickel, Kobalt oder Zink enthaltenden Lösung durch das Chromhydroxyd nur 0,4—0,8 *mg* Mangan, dagegen 30—40 *mg* Nickel, Kobalt oder Zink mit ausgeflockt. Der Aluminiumhydroxydniederschlag enthält nur 0,2—0,3 *mg* Mangan, dagegen 8—10 *mg* Nickel oder Kobalt und 75 *mg* Zink, der Eisenhydroxydniederschlag 0,8—1,5 *mg* Mangan, 3—4 *mg* Kobalt oder Nickel und 11 *mg* Zink.

In Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ohne gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniumchlorid ist die Trennung nur sehr unvollständig.

Bei Sättigung der zu untersuchenden Lösungen durch Ammoniumchlorid erhält man dagegen selbst bei starkem Ammoniaküberschuß und

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2219 (1932).

Anwendung konzentrierter Lösungen kaum eine Verunreinigung der Hydroxyde durch Elemente der Schwefelammoniumgruppe.

Für die Aufarbeitung und Trennung der Komponenten des Schwefelammoniumniederschlags hat J. Kunz[1]) folgenden Gang vorgeschlagen.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wird unter Rühren mit verdünnter kalter Salzsäure versetzt; so erhält man zunächst unlösliches Kobalt- und Nickelsulfid, während sich im salzsauren Filtrat die Kationen $Al^{\cdots}$, $Cr^{\cdots}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ finden.

a) Trennung von Co und Ni. Zur Trennung der Sulfide des Kobalts und Nickels wird das schwarz gefärbte Sulfidgemisch in einem Porzellanschälchen mit wenig konz. Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisiert und auf 1 Vol. der zu untersuchenden Lösung mit 0,5 Vol. einer Mischung aus 1 Vol. 2 n-Essigsäure und 5 Vol. n-Natriumacetatlösung versetzt. Man fügt darauf Bromwasser zu und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden. Kobalt-Ionen fallen als gut filtrierbares schwarzes feinflockiges Kobalt(3)-hydroxyd aus. Das Filtrat wird durch Auskochen von seinem Bromgehalt befreit und ergibt bei Zusatz von Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydroxyd.

b) Trennung der Lösung von $Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdots}$ und $Cr^{\cdots}$. Die salzsaure, noch Schwefelwasserstoff enthaltende Lösung wird zunächst mit einer Natriumacetatlösung versetzt, bis Safrosinpapier nicht mehr entfärbt wird. Bei Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt Zinksulfid als weißer Niederschlag aus.

Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Natriumhypochloritlösung versetzt, bis 1 Tropfen der Lösung Kaliumjodidstärkepapier blau färbt. Dadurch fallen gemeinsam Eisenhydroxyd und Manganomanganit aus, während Aluminium als Aluminat und Chrom als Chromat in Lösung verbleiben. Nach Filtration des Niederschlags wird die restliche Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert, um das Aluminiumhydroxyd auszufällen; das Filtrat hiervon ergibt bei Anwesenheit von Chromat mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag von Bleichromat.

Das Gemisch von Eisenhydroxyd und Manganomanganit wird in siedender halbkonz. Salzsäure gelöst und die Lösung mit verdünnter Natronlauge genau neutralisiert. Bei Anwesenheit von Eisen fällt konz. Natriumacetatlösung basisches Ferriacetat aus, das Filtrat hiervon ergibt nach Alkalisieren mit Ammoniak und Zugabe von Schwefelammonium einen Niederschlag von fleischfarbigem Manganosulfid.

Zur analytischen Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe hat Raluca Ripan[2]) folgende Verfahrensweise vorgeschlagen.

[1]) Helv. Chimica Acta **15**, 854 (1932). — [2]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 280 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1806 (1932).

Der in der ammoniakalischen Lösung mit Ammoniumsulfid erhaltene Niederschlag wird mit 10%iger Salzsäure behandelt, worauf nur Kobalt- und Nickelsulfid ungelöst zurückbleiben, von denen man ersteres nach Auflösen an einer intensiven Blaufärbung bei Zugabe einiger Tropfen Kaliumrhodanidlösung und Aceton erkennen kann.

Das salzsaure Filtrat vom Kobalt- und Nickelsulfidniederschlag wird eingeengt, mit Sodalösung neutralisiert und nach Zugabe von etwas Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak aufgekocht. Während die übrigen Hydroxyde des Al, Cr, Mn und Fe ungelöst zurückbleiben, geht das Zink als $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ in Lösung. Aus dem Niederschlag kann nunmehr das Aluminium durch Aufkochen des Niederschlags mit konz. Kalilauge herausgelöst werden, darauf durch weiteres Kochen mit Kalilauge unter gleichzeitigem Zusatz von Chlorwasser das Chrom als Alkalichromat nachgewiesen wird. Der restliche ungelöste Rückstand, bestehend aus Eisen- und Manganhydroxyd, wird in Salzsäure gelöst und das Eisen mit Natriumacetat ausgefällt. Für den Nachweis des Aluminiums wird dessen Fällung mit Ammoniumcarbonat besonders bevorzugt.

Über die Reaktion zwischen m-Phenylendiamin und anorganischen Metallsalzen hat D. Katakousinos[1]) folgende Beobachtungen mitgeteilt.

m-Phenylendiamin reagiert zunächst nicht mit Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- und Cadmiumsalzen, dagegen erzeugen sehr verdünnte Lösungen von Eisen- und Kupfersalzen eine Rosafärbung, die bei letzteren nach Zusatz von Ammoniak in Grün übergeht. Verdünnte Chromat- und Bichromatlösungen ergeben eine tief braunrote Färbung, konzentrierte Lösungen Fällungen. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Farbreaktion beträgt etwa 1:2000000.

Zum qualitativen Nachweis von Spuren Chrom in Eisen wird die Probe mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen; im Filtrat wird darauf die Farbreaktion durchgeführt.

Für den Trennungsgang der letzten drei Gruppen der Kationen unter Ausschaltung von Schwefelammonium haben kürzlich A. S. Komarowsky und W. J. Goremykin[2]) drei neue Verfahren beschrieben. Die beiden ersten Methoden beruhen auf der Eigenschaft der Nickel- und Kobaltsalze, mit Ammoniumcarbonat leicht lösliche Komplexsalze zu bilden, bei sämtlichen drei Verfahren müssen jedoch die Alkalimetalle in einer besonderen Probe nachgewiesen werden. Die beiden letzten Methoden sind bereits in dieser Zeitschrift veröffentlicht worden[3]), die erste wird nachstehend wiedergegeben. Aus der Lösung der Nitrate oder Chloride der Metalle der letzten drei Gruppen werden die Erdalkali-Ionen mit Schwefelsäure und Alkohol ausgeschieden. Das Filtrat wird, nach Abdampfen des Alkohols, mit Natriumcarbonat neutralisiert, darauf tropfenweise mit 20%iger Natronlauge und 3%iger

[1]) Praktika **5**, 113 (1930); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1401 (1932). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 877 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 253 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **87**, 339 (1932).

Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert. Im Filtrat werden Aluminium, Chrom und Zink nach den üblichen Methoden nachgewiesen. Der Niederschlag wird mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ammoniumchlorid behandelt, wodurch Nickel, Kobalt und Magnesium in Lösung gehen, während der Niederschlag auf Eisen und Mangan untersucht wird.

H. Brückner.

Für analytische Schnellbestimmungen werden von der Gen. Chem. & Pharm. Co. Ltd. Sudbury[1]) folgende z. T. allgemein bekannte spezielle Reagenzien empfohlen: Für Aluminium, Zink und Magnesium 8-Oxychinolin, für Kupfer Kupferron, für Nickel α-Benzildioxim, für Kobalt α-Nitroso-β-naphthol.

Palladium liefert mit dem α-Nitroso-β-naphthol einen voluminösen Niederschlag, der durch Veraschen mit Oxalsäure zu Palladiumschwamm reduziert und darauf gewogen wird.

Natrium läßt sich in Abwesenheit von Borsäure neben Magnesium durch eine 3%ige Lösung von Dioxyweinsäure ausfällen; der Niederschlag wird ½ Stunde lang stehen gelassen, 3—4mal mit 4—5 *ccm* eiskaltem Wasser ausgewaschen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst; nun wird mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Kalium wird mit dem Natriumsalz der 5-Nitro-6-chlortoluol-3-sulfonsäure im Überschuß bestimmt; in Gegenwart von 2 *mg* oder mehr Kalium je 5 *ccm* Lösung werden glitzernde Blättchen des entsprechenden Kaliumsalzes ausgefällt.

Cadmium wird durch einen Überschuß von 1%iger Allyljodidhexamminlösung in körniger krystalliner Form ausgefällt; der Niederschlag wird mit 96%igem Alkohol ausgewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Niederschlag enthält 11,44% Cadmium, Zink stört diese Reaktion nicht. H. Brückner.

Anionen. Für die qualitative Mikroanalyse von Anionen haben S. I. Djatschkowski und T. I. Issajenko[2]) folgende neue Methoden entwickelt.

Zwischen die beiden Elektroden eines Gleichstromnetzes wird ein mit destilliertem Wasser befeuchteter Filtrierstreifen eingeklammert und nahe der Kathode mit einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung versetzt. Nahe der Anode wird nun auf das Papier etwas Reagens aufgetropft. Es findet zunächst nur eine Reaktion mit dem sich schneller bewegenden Ion statt und erst dann mit dem „schwereren".

Bei Zugabe eines Tropfens Natriumarsenat- und Natriumphosphatlösung nahe der Kathode und eines Silbernitratkrystalls nahe der Anode erhält man zunächst einen rotbraunen Flecken von Silberarsenat und darauf einen gelben Niederschlag von Silberphosphat. Auf ähnliche Weise lassen sich Gemische von Kaliumferro- + Ferricyanid + Kaliumrhodanid + Kaliumjodid + Kaliumbromid untersuchen. In diesem Fall

[1]) Chem. Age **26**, 459 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 409 (1932). — [2]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **1**, (63), 81 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1165 (1931).

legt man neben die Anode je ein Kryställchen von Ferrinitrat und Ferrosulfat, unter die Anode etwas Stärkepapier und darüber ein Stück mit Schiffschem Aldehydreagens befeuchtetes Papier. Die CNS-Ionen wandern zunächst zum Ferrinitrat unter Bildung einer blutroten Färbung, darauf ergeben die $Fe(CN)_6''''$- und $Fe(CN)_6'''$-Ionen rings um den Ferrinitratkrystall Berlinerblaufärbung und um das Ferrosulfat Turnbulls Blau. Die Jod-Ionen wandern zur Anode und färben das Stärkepapier blau, die Brom-Ionen färben das Schiffsche Reagens.

Bei der Analyse eines Gemisches von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyankalium verdrängen die Chlor-Ionen zunächst Jod aus dem Jodkaliumstärkepapier unter Blaufärbung, die Brom-Ionen werden mit Schiffschem Reagens und die Cyan-Ionen durch mit Ammoniumpolysulfid befeuchtetes, über der Anode befestigtes Papier nachgewiesen. Das Papier wird darauf in einem Schälchen mit 3 Tropfen Salzsäure abgespült und mit einem Tropfen Ferrichlorid versetzt (Rotfärbung durch Eisenrhodanid).

Zum Nachweis der Anionen des Filtrats der zweiten Gruppe haben Alice D. Duschak und M. C. Sneed[1]) folgenden Weg vorgeschlagen:

Dem klaren Filtrat wird überschüssige Cadmiumacetatlösung zugegeben, worauf Cadmiumsulfid, -ferrocyanid, -ferricyanid, -cyanid und -borat ausfallen. Nach Filtration des Niederschlags wird die Restlösung ferner mit 2 n-Nickelnitratlösung versetzt, worauf die restliche Cyanwasserstoffsäure als Nickelcyanid ausgefällt wird. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird darauf mit Eisenchlorid auf Rhodan geprüft, ein anderer Teil zum Nachweis von Chlor-, Brom-, Jod- und Thiosulfat-Ionen mit Silbernitratlösung versetzt.

In der ursprünglichen Lösung wird ferner mittels spezieller Reagenzien auf ClO', ClO_3', BrO_3', JO_3', NO_3', NO_2' und BO_2' geprüft.

Zur Entfernung der Phosphat-Ionen bei der Fällung mit Ammoniak im Kationengang haben J. Bougault und E. Cattelain[2]) folgende Methode angegeben.

Nach der Abscheidung der in salzsaurer Lösung unlöslichen Sulfide wird dem Filtrat bis zur Ausscheidung der Hydroxyde langsam Ammoniak zugegeben und darauf bis zum Verschwinden derselben mit Salzsäure angesäuert.

Nach Zugabe von überschüssiger Essigsäure wird mit Bleiacetatlösung die Phosphorsäure als Bleiphosphat ausgefällt und das Filtrat nach Zugabe von Methylviolett mit Salzsäure bis zum Farbenumschlag nach Grün angesäuert, worauf bei erneuter Zugabe von Bleiacetat keine weitere Niederschlagsbildung mehr eintreten darf. In die Lösung wird nunmehr nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Bleisulfid abfiltriert, das Filtrat durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure angesäuert und aufgekocht. Durch Zugabe von Ammoniak werden die Hydroxyde des Eisens, Chroms und Aluminiums ausgefällt.

[1]) Journ. chem. Education **8**, 1386 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2036 (1931). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **14**, 97 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2208 (1932).

Auf eine Fehlerquelle bei Schwefelbestimmungen in Kiesen durch Schmelzen derselben mit einem Gemisch von Soda und Salpeter im Verhältnis 3:1 hat O. Binder[1]) schon vor langer Zeit hingewiesen. Diese beruht darauf, daß das Soda-Salpetergemisch, besonders bei der Herstellung einer größeren Menge desselben, leicht nicht vollkommen gleichmäßig durchgemischt ist. Um daher eine ungefähre Sicherheit über die Gleichmäßigkeit der Mischung zu haben, wird vorgeschlagen, zuvor die Soda anzufärben und darauf die Mischung solange zu reiben, bis das Ganze eine gleichmäßige Färbung besitzt.

Eingehende Studien über die Genauigkeit der Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten mit Bariumchlorid hat L. W. Winkler[2]) vor langer Zeit durchgeführt. In Fortsetzung früherer Untersuchungen[3]) wurde festgestellt, daß bei mit Kaliumbicarbonat, Natriumcarbonat oder Ammoniak neutralisierten Schwefelsäureproben die gefundene Bariumsulfatmenge nach Zusatz von 1% Ammoniumchlorid und 1—10% n-Salzsäure innerhalb der Versuchsfehlergrenzen richtig ist, daß ohne Ammoniumchloridzusatz dagegen falsche Werte erhalten werden. Das Ergebnis ist bei einem Zusatz von Ammoniumchlorid auch bei Sulfatbestimmungen in Gegenwart von Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Kupfer-, Quecksilber-, Aluminium-, Mangano-, Ferro-, Kobalt- und Nickel-Ionen genau. Als zweckmäßig hat es sich ferner erwiesen, in die Lösung ein Stückchen metallisches Cadmium zu geben. Dieses bewirkt beim Erhitzen der Lösung eine fortlaufende schwache Wasserstofferzeugung, sodaß die Flüssigkeit beliebig lange in gleichmäßigem Sieden erhalten bleibt und das ausgefällte Bariumsulfat körnigere Struktur erhält.

Für die Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes in Gegenwart größerer Mengen von Alkalisalzen wird die Anwendung von „Verbesserungswerten" vorgeschlagen, die sich durch Bestimmungen mit reinen Salzen für verschiedene Konzentrationen erhalten lassen.

H. Brückner.

Bei vergleichenden Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Antimonelektrode zur Bestimmung des Säuregrades hat Th. Gysinck[4]) folgende Ergebnisse erhalten.

Gegossene Antimonstäbe lieferten die besten Ergebnisse, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit diesen war nach kurzer Gebrauchsdauer am besten, um darauf etwas nachzulassen. Ferner ist es zweckmäßig, die zu untersuchende Flüssigkeit etwas zu rühren, bei zu starkem Rühren erhält man dagegen wiederum Potentialdruck nach der sauren Seite hin.

Versuche mit Elektroden aus Elektrolytantimon hatten nur teilweise Erfolg, Antimonniederschläge auf Platindraht waren ebenfalls ungeeignet.

H. Brückner.

Arsen, Antimon, Zinn, Wismut, Zink. Die Anwendung des Titan-(3)-chlorids bei der quantitativen Bestimmung des Arsens,

[1]) Chem. Ztg. **42**, 503 (1918). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, I, 159, 162 (1920). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, I, 287 (1920); vergl. diese Ztschrft. **75**, 19 (1928). — [4]) Arch. Suikerind. Nederl.-Indië 1932, S. 711; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 409 (1932).

Antimons und Wismuts nach A. Oliverio[1]) gründet sich auf die elementare Abscheidung dieser Elemente unter Bildung von Titan(4)-chlorid. Hierzu wird die schwach salzsaure Lösung mit einem Überschuß von $TiCl_3$-Lösung und 20—30 *ccm* einer 20%igen Weinsäurelösung versetzt und im Kohlensäurestrom 15′ gekocht. Das ausfallende Arsen oder Antimon kann nach dem Filtrieren und Trocknen bei 110° als solches gewogen werden. Für die volumetrische Bestimmung wird die nach der Ausfällung des Arsens oder Antimons im Kohlensäurestrom erkaltete Lösung mit 0,1 n-Eisenalaunlösung und 1—2 *ccm* 20%iger Ammoniumrhodanidlösung als Indikator übertitriert und der Überschuß mit Titan(3)-chlorid fortgenommen. 1 *ccm* der 0,1 n-Titanlösung entspricht 0,002499 *g* Arsen, bezw. 0,004059 *g* Antimon. Mit dieser Methode erhält man gute Resultate, wenn Arsen in Mengen vorhanden ist, die größer sind als 0,05 *g* As_2O_3. Bei Wismut ist diese direkte Methode nicht anwendbar. Hier fällt man die schwach saure Lösung mit 0,1 n-Kaliumchromatlösung, wodurch $(BiO)_2 . Cr_2O_7$ ausfällt. Der Überschuß an Kaliumchromat kann nach Zugabe von Eisenammonsulfat durch Titration des gebildeten Eisenchlorids mit Titan(3)-chlorid und Ammoniumrhodanid als Indikator bestimmt werden. Man kann aber auch den abfiltrierten Niederschlag in Salzsäure lösen und die freiwerdende Chromsäure in derselben Weise mit Titan(3)-chlorid titrieren. Während für Wismut eine gute volumetrische Bestimmung zu begrüßen ist, dürfte man es vorziehen, Arsen und Antimon nach den einfach ausführbaren bewährten Methoden zu bestimmen.

Eine Abhandlung von L. Schreiber[2]) über die Bestimmung des Arsens in Arsen- und anderen Mineralien enthält wenig Neues. Denn der Aufschluß solchen Materials mit Salpetersäure-Salzsäure-Schwefelsäure bietet ebensowenig Neues, wie die Ausfällung des Arsens mit Schwefelwasserstoff aus dem mit viel konz. Salzsäure versetzten schwefelsauren Filtrat. Weiter wird der abfiltrierte Arsensulfidniederschlag zwecks Reinigung in Ammoniak gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der erneut filtrierte Niederschlag wird darauf durch Erwärmen mit Natriumnitrat und rauchender Salpetersäure oxydiert; dann versetzt man mit einem gemessenen Überschuß an Silbernitratlösung, neutralisiert mit Ammoniak und säuert mit Essigsäure schwach an. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird das Silber mit Alkalirhodanid bestimmt. Schwer aufschließbare Materialien, wie Antimonate, Stannate usw. sollen mit Natriumsuperoxyd im eisernen Tiegel aufgeschlossen werden.

Mit der Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Zink in Erzen und Legierungen durch Titration mit Kaliumjodat befaßte sich eingehender J. J. Lurje[3]). Bei der Ausführung

---

[1]) Annali Chim. Appl. **21**, 211 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3517 (1931). — [2]) Ind. chim. Belge [2] **2**, 335 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2760 (1931). — [3]) Mineral Rohstoffe (russ.) **6**, 731 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1809 (1932).

dieser auf L. W. Andrews[1]) zurückgehenden Methode soll die Lösung 15—20% Salzsäure enthalten. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,SbCl_3 + KJO_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_5 + KCl + JCl + 3\,H_2O.$$

1 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumjodatlösung entspricht daher 0,002499 *g* Arsen oder 0,00406 *g* Antimon[2]). Bei Arsen- wie Antimonbestimmungen hat Lurje sehr gute Resultate erhalten, und zwar sowohl in Erzen, als auch in Legierungen. Die Bestimmung des Zinns nach vorhergegangener Reduktion bis zum Metall gab keine befriedigenden Resultate; geht man vom Zinnchlorür[3]) aus, so erhält man richtige Werte, gegenüber der jodometrischen Zinnbestimmung bietet aber auch diese Methode keinen Vorteil. Die Zinkbestimmung als Zinkmercurirhodanid[4]), $ZnHg(CNS)_4$, gab gute Resultate. Ist jedoch Eisen in größerer Menge vorhanden, so sind die Resultate trotz vorhergehender Reduktion mit schwefliger Säure zu hoch. Genaue Resultate wurden in solchen Fällen dagegen erhalten, wenn die saure, mit 1—2 *g* Weinsäure versetzte Lösung durch einige Tropfen Kaliumrhodanidlösung gerötet, mit Sodalösung entfärbt und dann erst mit einer Quecksilber-Kaliumrhodanidlösung weiter behandelt wurde.

Die Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Arsen, die Guy E. Youngburg und Jason E. Farber[5]) empfehlen, ist identisch mit dem zuerst von F. Feigl und F. Neuber[6]) veröffentlichten Verfahren. Danach wird das Arsensulfid oxydiert und der Überschuß an Oxydationsmittel entfernt. Man setzt dann Ammoniummolybdat und Zinnchlorür-Salzsäure im Überschuß zu und erwärmt. Bei Gegenwart von As_2O_5 entsteht eine vom Arsengehalt abhängige Blaufärbung. Die Verfasser geben eine Empfindlichkeit von $1:10^7$, Feigl und Neuber eine solche von $1:10^5$ an.

Die Anwendung von Aluminium und Stannochlorid bei der Gutzeitschen Arsenprobe empfiehlt L. P. Mayrand[7]); er begründet diesen Vorschlag mit der Tatsache, daß Aluminium wesentlich leichter arsenfrei zu erhalten ist als Zink. Zu 1 *g* Aluminiumpulver gibt man 50 *ccm* 5%iger Salzsäure, welche 0,8 *ccm* Zinnchlorürlösung (40 *g* Zinnchlorür und 60 *ccm* Salzsäure konz.) enthält, gibt die zu untersuchende Lösung hinzu und läßt das Reaktionsgemisch in der Apparatur unter Kühlung 1 Stunde einwirken.

Zur titrimetrischen Bestimmung von Zinn wird von P. Ed. Winkler[8]) die allgemein bekannte jodometrische Methode der Zinntitration in salzsaurer Lösung nach vorangegangener Reduktion mit Zink angegeben. Der Überschuß an Jodlösung wird hierbei mit

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **48**, 295 (1909). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 564 (1918). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 450 (1919). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 418 (1922). — [5]) Journ. of laborat. a. clin. med. **17**, 363 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 573 (1932). — [6]) Diese Ztschrft. **62**, 369 (1923). — [7]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **20**, 637 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 95 (1932). — [8]) Bull. soc. chim. Belg. **41**, 115 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 269 (1933).

Natriumthiosulfat zurücktitriert. Bei der Trennung Zinn-Antimon wird ähnlich wie bei der bekannten Clarkschen Methode verfahren.
L. da Rocha-Schmidt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. H. Brückner.

Das Verderben der Fette, in Sonderheit das „Ketonigwerden" der Fette, behandeln Arbeiten von H. Schmalfuß, H. Barthmeyer und A. Gehrke[1]), bezw. von H. Schmalfuß, H. Werner und A. Gehrke[2]). Die Verfasser teilen das Verderben der Fette ein: 1. in das Sauerwerden, 2. das Talgigwerden und 3. das Ranzigwerden. Das Sauerwerden, das im übrigen durch Metalle oder Fermente beschleunigt werden kann, beruht entweder auf einem Freiwerden von Fettsäuren aus dem Triglycerid oder auf dem Abbau ungesättigter Verbindungen wie Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure. Das Talgigwerden kommt durch Oxydation in Gegenwart von Wasser und Licht mit oder ohne Beteiligung von „Beschleunigern" infolge Bildung von Oxysäuren zustande. Auch kann das Talgigwerden durch Verkettung ungesättigter Stoffteilchen zu größeren Gebilden oder durch Umformung von Triglyceriden zu beständigeren Formen bewirkt werden. In jedem Fall führt das Talgigwerden zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes. Beim Ranzigwerden unterscheidet man zwischen Aldehydranzigkeit und Ketonranzigkeit. Im ersten Fall verleihen die Aldehyde, im zweiten Fall die Ketone dem sinnlichen Eindruck den Charakter. Auch ohne Mitwirkung von Kleinwesen kann Aldehydranzigkeit auftreten. Ketonranzigkeit kann gleichfalls durch Kleinwesen wie auch ohne deren Mitwirkung hervorgerufen werden. Als Kleinwesen kommen bei der Ketonranzigkeit z. B. Schimmelpilze in Frage, die einen fettspaltenden Stoff besitzen. Hierdurch werden die Fette in Fettsäuren und niedere Glyceride sowie Glycerin gespalten. Die Fettsäuren gehen unter Mitwirkung des aus dem Eiweiß stammenden Ammoniaks in Ammoniumsalze über, die β-oxydiert β-Ketosäuren liefern. Unter Mitwirkung von Carboxylase werden dann die β-Ketosäuren zu Methylalkylketonen abgebaut. Beim Ketonigwerden unter Mitwirkung von Kleinwesen sind Wasser, Sauerstoff und wahrscheinlich gebundener Stickstoff notwendig. Beim Ketonigwerden ohne Mitwirkung von Kleinwesen ist Wasser nicht unbedingt erforderlich, Licht tritt hier als Beschleuniger auf, der Einfluß der Wärme ist geringer als der des Lichtes. Die Verfasser haben ferner den Ketonnachweis von K. Täufel und H. Thaler[3]) etwas vereinfacht: In einen Rundkolben von 100 *ccm* Inhalt bringt man 25 *g* Fett, 25 *g* gesättigte Kochsalzlösung und einige Siedesteinchen. Den kurzen Hals verbindet man durch eine Spritzfalle mit einem absteigenden

[1]) Margarine Industrie **25**, 1 (1932). — [2]) Margarine Industrie **25**, 215 und 242 (1932). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 265 (1932).

Liebigkühler (30 *cm*), dann erhitzt man auf einem Asbestdrahtnetz zum Sieden. Die ersten 4 *ccm* Destillat werden einzeln in sauberen Reagensröhren aufgefangen. Zu dem Inhalt der einzelnen Röhren gibt man 0,2 *ccm* Salicylaldehyd und 3 *ccm* rauchende Salzsäure. Nach dem Umschütteln erhitzt man bis zum beginnenden Sieden. Nach Ablauf einer Minute wird mit 0,5 *ccm* Chloroform vorsichtig umgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Keton ist die sich absetzende Chloroformschicht schön rot gefärbt, im anderen Fall farblos. Bei kleinen Ketonmengen tritt die Färbung erst nach 3 Minuten auf. Die verwendete Apparatur ist vor Benutzung auszudämpfen und zu prüfen. In 25 *g* Cocosfett ließ sich Methylnonylketon noch im Verhältnis 1:500000 nachweisen. Diacetyl stört die Reaktion nicht. R. Strohecker.

Für die Bestimmung von Natriumnitrit bei der Prüfung von Pökel- und Konservesalzen hat K. Weber[1]) eine optische Methode vorgeschlagen. Natriumnitrit absorbiert im Gegensatz zu sämtlichen anderen farblosen anorganischen Salzen ultraviolettes Licht zwischen 300 und 400 $m\mu$ besonders intensiv. Im einzelnen arbeitet man zweckmäßig wie folgt:

10 *g* des Salzgemisches, das 0,5—0,6% Natriumnitrit enthalten soll, werden in wenig Wasser gelöst, worauf die Lösung auf ein Volumen von 100 *ccm* verdünnt wird. Mit Hilfe eines Fluorometers[2]) bestimmt man nunmehr die Ultraviolettabsorption dieser Lösung für Licht der Wellenlänge 366 $m\mu$; aus der Absorptionsintensität (A in %) läßt sich an Hand einer Eichkurve darauf der Prozentgehalt der Lösung an Natriumnitrit auf 1% genau bestimmen, entsprechend einer Genauigkeit von $\pm$0,0015% $NaNO_2$ für die 10%ige Salzlösung, oder von 0,015% für das trockene Salz.

Da in den meisten Lebensmittellaboratorien sowohl Analysenquarzlampen als auch Polarisationscolorimeter oder Stufenphotometer vorhanden sind, kann man ein Fluorometer leicht selbst herstellen. Seine Eichung erfolgt zweckmäßig mit 0,1%iger Chininsulfatlösung in Schwefelsäure. H. Brückner.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius.

Elektrolytische Bäder. Vergleiche über die Methoden zur Analyse des freien Cyanids in Messingbädern hat L. C. Pan[3]) angestellt. Die Methode nach Liebig gibt richtige Werte, doch ist der Endpunkt nicht scharf; ein geringer Zusatz von Jodkalium macht den Endpunkt deutlicher, verschiebt ihn aber etwas, die Titration mit Silbernitrat in Gegenwart von viel Jodkalium liefert die besten Resultate und

[1]) Chem. Ztg. **56**, 642 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 446 (1929). — [3]) Metall. Ind. **30**, 402, 438 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2307 (1933).

ist auch in Gegenwart von NH_3, CO_3'' und $Zn^{..}$ durchführbar. Bei der Titration mit Kupfersulfat erhält man nur eine geringe Abweichung vom theoretischen Wert bei scharfem Endpunkt. Die Methode ist aber zeitraubender.

Zur Bestimmung verschiedener Metalle in Chromierungsbädern gibt D. Harris[1]) eine Vorschrift. Cu-, Fe-, Ni-, Zn-Bestimmung: 10 *ccm* der Badflüssigkeit werden auf 200 *ccm* verdünnt, zum Sieden erhitzt und zur Abscheidung des Chroms mit einer gesättigten Bleinitratlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser versetzt man mit Natronlauge im Überschuß, kocht und filtriert. Das nunmehr erhaltene Filtrat wird für die Zinkbestimmung aufbewahrt.

Den Niederschlag löst man in warmer Salzsäure, versetzt wieder mit Natronlauge im Überschuß unter Kochen, filtriert ab, löst den Niederschlag wieder in Salzsäure und versetzt die Lösung mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure. Man verdampft bis zum Auftreten weißer Dämpfe, läßt abkühlen, fügt 100 *ccm* Wasser zu, läßt einige Minuten an einem warmen Ort stehen, filtriert das Bleisulfat ab und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Im Filtrat fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfid löst man in Salpetersäure und bestimmt das Kupfer elektrolytisch.

Das Filtrat vom Kupfersulfidniederschlag wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und durch 5 *ccm* Salpetersäure oxydiert. Nach Zusatz von 3—4 *g* Salmiak und von Ammoniak in geringem Überschuß kocht man 1 Minute, filtriert ab und bestimmt das Eisen titrimetrisch. Im Filtrat der $Fe(OH)_3$-Fällung wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Nickel als Dimethylglyoximverbindung gravimetrisch bestimmt. Das anfangs für die Zn-Bestimmung aufbewahrte Filtrat wird mit dem Filtrat von der Ni-Fällung vereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert, von der man 10 *ccm* Überschuß zugibt, und auf etwa 200 *ccm* eingedampft. Hierin bestimmt man das Zink als Phosphat.

K. Fresenius.

Lösungsmittel. Zur Methodik der Analyse technischer Lösungsmittel liefern H. Weber und W. Koch[2]) bei der Ausarbeitung von Identitätsproben Farbennachweise für n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol und andere technische Lösungsmittel. Da die bisherigen Methoden besonders bei Mischungen mehrerer Homologen nicht spezifisch genug sind und die Reaktionen durch Gegenwart chemisch nahe verwandter Stoffe oft gestört werden, schlagen die Verfasser neue Methoden vor, welche spezifischere Reaktionen geben und auch bei größeren Verdünnungen der Alkohole untereinander einwandfrei arbeiten. Die zu diesem Zweck benutzten Polynitroverbindungen geben mit den Alkoholen oder Alkalialkoholaten nur wenig spezifische Reaktionen. Deshalb wurden diese Alkohole in die entsprechenden Aldehyde umgewandelt und diese mit Körpern vom Typus des o-Nitrobenzaldehyds

[1]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3749 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **57**, 73 (1933).

in Reaktion gebracht; der Erfolg zeigte sich darin, daß o-Nitrobenzaldehyd spezifische Färbungen mit Propionaldehyd und n-Butylaldehyd gibt; mit Isobutylaldehyd und Isovaleraldehyd entsteht keine Färbung; dagegen gibt Isobutylaldehyd mit p-Nitrobenzoylchlorid eine charakteristische Färbung; mit Isovaleraldehyd gibt letzteres Reagens nur eine schwache Reaktion, weshalb zum Nachweis des Amylalkohols Piperonal in 25%iger Salzsäure Verwendung findet.

Zur Identifizierung der verschiedenen Alkohole wird von den Verfassern folgende Arbeitsvorschrift gegeben: Zur Umwandlung der Alkohole in Aldehyde wird Beckmannsche Mischung (50 *g* Kaliumbichromat, 28 *ccm* konz. Schwefelsäure und 300 *ccm* Wasser) verwendet: 1 *ccm* Alkohol wird mit 2—8 Tropfen Beckmannscher Mischung durch kurzes Erhitzen bis zum Sieden oxydiert, abgekühlt und nun in einer kleinen Handzentrifuge zentrifugiert. In ein kleines Reagensglas (von 90 *mm* Länge und 8 *mm* lichter Weite) werden einige Körnchen o-Nitrobenzaldehyd, ein Teil des oxydierten Alkohols sowie die doppelte bis dreifache Menge 2n-Natronlauge gegeben, dann wird etwa ½ Minute geschüttelt und das Gläschen in ein Reagensglasgestell gebracht. Schon beim Schütteln oder erst beim Stehen zeigen sich folgende Farbabläufe, wobei der Vollständigkeit halber auch die schon bekannten Reaktionen des oxydierten Methyl-, Äthyl- und Propylalkohols mitgeteilt seien:

Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Iso-propyl-alkohol	Normal-propyl-alkohol	Isobutyl-alkohol	n-Butyl-*) alkohol	Isoamyl-alkohol
Grün-färbung ändert sich nicht.	Grün, dann langsam gelb, darauf braun-gelb, braun-rot.	Grün, dann langsam gelb, darauf braunrot. Es bilden sich in der Flüssigkeit, die allmählich wieder gelb werden kann, blaue Flocken.	Schnell über Violett zu Weinrot; es bilden sich 2 Schichten: obere Schicht schwarzrot, langsam heller-werdend, schließlich rot. Untere Schicht rot-braun.	Farblos, erst nach viel-stündigem Stehen färbt sich die obere Schicht gelbgrün, die untere Schicht orangegelb.	Färbt sich langsam erst nach wieder-holtem Schütteln. 2 Schichten, die obere rot, die untere violett bis stahlblau, allmählich ver-blassend.	Farblos, nach viel-stündigem Stehen ähn-lich wie Isobutyl-alkohol.

*) Die Reaktion gelingt auch mit n-Butylglykol, das bereits durch das Beckmannsche Reagens soweit verseift wird, daß n-Butylalkohol frei und in Aldehyd umgewandelt wird.

Weitere Unterscheidungsmöglichkeiten bietet das Schütteln des Reaktionsproduktes mit Chloroform, welches sich bei Isopropylalkohol nach $^1/_4$stündigem Stehen blau färbt; oxydierter Äthylalkohol, gleich

nach Zugabe der Natronlauge mit Chloroform geschüttelt und am besten kurz zum Sieden erhitzt, gibt allerdings ebenso Grünblau- bis Blaufärbung. Läßt man jedoch den acetaldehydhaltigen Äthylalkohol mit o-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge zunächst eine $^1/_4$ Stunde stehen, so färbt sich, wenn man nicht mehr als 0,1 *ccm* des oxydierten Alkohols angewendet hat, das nun zugesetzte Chloroform nicht mehr blau. Alle anderen Alkohole geben keine in das Chloroform eintretenden Farbstoffe. Isobutylalkohol wird, statt mit o-Nitrobenzaldehyd, mit p-Nitrobenzoylchlorid wie folgt nachgewiesen: Man löst 0,2 *g* p-Nitrobenzoylchlorid (zu beziehen von der Firma Dr. Fränkel und Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide) in 10 *ccm* 2 n-Natronlauge in der Hitze, versetzt den durch 10 Tropfen Beckmannsche Lösung (auf je 1 *ccm*) oxydierten Alkohol mit der doppelten bis dreifachen Menge obiger Lösung, die sich einige Tage hält, und erhitzt ½ Minute zum Sieden: es entsteht über einen braunen Ton eine tiefviolette Färbung. Die anderen oxydierten Alkohole geben unter gleichen Bedingungen folgende Reaktionen:

Methylalkohol	Äthylalkohol	n-Propylalkohol	Isopropylalkohol	n-Butylalkohol	Isoamylalkohol
Keine Änderung	Schwach oliv	Unten grünlich, oben farblos	Grünlich	Unten gelblich, oben farblos	Reiner Isoamylalkohol fast farblos, höchstens schmutzigbraun; technische Sorten werden mehr oder weniger stark violett

Zum Nachweis des Isoamylalkohols wird, anknüpfend an die Arbeiten von G. Reif[1]) und J. Wührer[2]), mit Piperonal, aber nicht in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, sondern bei mittlerer Säurekonzentration wie folgt gearbeitet: 0,5 *ccm* 25%ige Salzsäure werden zum Sieden erhitzt, mit 0,5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung überschichtet und mit einer Messerspitze Piperonal versetzt. Man läßt 5 Minuten stehen und erhitzt dann vorsichtig zum Sieden. Bei Anwesenheit von Amylalkohol schöne blaue Färbung (die Homologen geben nur Gelbfärbung). Hinsichtlich des Verhaltens ganz reinen Amylalkohols sowie der Grenzkonzentrationen einwandfreier Beobachtung sei auf das Original verwiesen.

Für die Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen haben W. A. Cook und J. B. Ficklen[3]) eine Methode ausgearbeitet, die sich auch zur Benzolbestimmung in der Luft eignet.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **55**, 204 (1928) u. **57**, 277 (1929); Arch. der Pharm. **266**, 382 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 73 (1929). — [2]) Pharm. Ztg. **75**, 845 (1930). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 406 (1932).

Die Verfasser verlangen von einer brauchbaren Methode, daß sie empfindlich, rasch ausführbar und einfach ist. Die sonst für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden: 1. Bromierung in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumbromid nach F. Schultz[1]) und G. Gustavson[2]), 2. Nitrierung mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nach H. F. Smith[3]), 3. die Persalpetersäuremethode nach I. Trifonow[4]) sind teils zu umständlich, teils wenig spezifisch, dagegen ließ sich die Oxydationsmethode mit H_2O_2 in Gegenwart von Eisensalzen nach C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg[5]) zu einer raschen, einfachen und empfindlichen Arbeitsweise ausbauen. Da die meisten anderen Lösungsmittel die Reaktion hindern, und zwar um so mehr, je wasserlöslicher sie sind, mußte ein Gefäß vorgeschaltet werden, welches, mit Wasser beschickt, diese störenden Substanzen aufnahm, das Benzol aber passieren ließ; dann wird das Benzol durch starkes Kühlen mittels eines Gemisches aus festem Kohlendioxyd und Aceton aufgefangen, worauf die eigentliche Reaktion durch Zusatz von Ferrosulfat und H_2O_2 ausgeführt wird.

Die Verfasser haben sich zur Benzolbestimmung einen besonderen Apparat konstruiert. Er besteht aus dem Verdampferrohr, in welches die Luft durch eine enge Capillare eintritt, um die Verdampfung zu beschleunigen. Der untere verengte Teil ist in 0,02 *ccm*-Teile eingeteilt und faßt wenig mehr als 0,3 *ccm*; darauf folgen ein Blasenwäscher nach Art einer Absorptionsflasche, dann das Auffanggefäß, welches in einer Kältemischung aus CO_2-Schnee und Aceton abgekühlt wird, und endlich ein Strömungsmesser. Alle diese Apparate sind durch Glasschliffe miteinander verbunden und hinter dem Strömungsmesser an eine Saugleitung angeschlossen. Arbeitsweise: Man bringt 0,1—0,3 *ccm* der Lösungsmittelmischung in das Verdampferrohr und zieht Luft durch den Apparat mit einer Geschwindigkeit von $^1/_3$ *l* in der Minute. Die Dämpfe streichen durch die mit 25 *ccm* Wasser beschickte Absorptionsflasche. Das Wasser hat man vorher durch Durchleiten von etwas Benzoldampf mit diesem gesättigt. Das meiste Benzol und eine kleine Menge der mehr wasserunlöslichen Lösungsmittelbestandteile gehen in das Kühlgefäß über, in welchem nun das Benzol aus dem Luftstrom ausfriert und niedergeschlagen wird. Nach 2 Minuten langem Durchgehen des Luftstroms durch das System wird das Kühlgefäß abgenommen. Man gibt durch das Eintrittsrohr 5 *ccm* der 0,5%igen Ferrosulfatlösung, darauf sofort 2 *ccm* der 1%igen H_2O_2-Lösung hinzu. Beide Lösungen werden unmittelbar vor dem Versuchsbeginn frisch hergestellt. Das Kühlgefäß wird 2 Minuten lang geschüttelt und der Inhalt dann in ein Reagensglas umgegossen. Bei Anwesenheit von 0,01—0,05 *ccm* Benzol in der in das Verdampferrohr eingefüllten Lösungsmittelmischung tritt plötzlich Braunfärbung und dann ein amorpher, schwarzer Niederschlag auf, und zwar 2—5 Minuten,

[1]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 228 (1929). — [2]) Journ. soc. phys. chim. russ. **15**, 401 (1883); vergl. diese Ztschrft. **23**, 573 (1884). — [3]) Journ. Ind. Hyg. **11**, 338 (1929). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **124**, 136 (1922). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 2015 (1900).

nachdem die Krystalle im Kühlgefäß geschmolzen sind. Weiter wurde beobachtet: Wenn 0,2 *ccm* Lösungsmittelgemisch in das Verdampferrohr gefüllt wurden und nach Beendigung des Durchleitens das Kühlgefäß abgenommen wurde und nun 3 Minuten stehenblieb, so war bei Bildung des schwarzen Niederschlags 0,01 *ccm* Benzol oder mehr anwesend. (Zwischen 0,01 und 0,012 *ccm* entstand der schwarze Niederschlag in einer außerordentlich feinen Verteilung, koagulierte nicht und setzte sich nicht sofort ab, weshalb es wünschenswert ist, in einem Probeversuch die Mindestmenge des Benzols festzustellen, welche noch einen schwarzen Niederschlag gibt; die Verfasser bedienten sich dazu eines dem Verdampferrohr ähnlichen Meßapparates für die Benzolmenge, dessen Meßbereich so eng war, daß die $^1/_{100}$ *ccm*-Striche einen Abstand von 1 *cm* Länge hatten.) Die Gesamtmenge des Lösungsmittels, welches in das Verdampferrohr eingefüllt wird, sollte dann solange vermindert werden, als gerade noch ein schwarzer amorpher Niederschlag entsteht. Da nun 0,010 *ccm* Benzol die Minimalmenge ist, die gerade noch den Niederschlag hervorbringt, so kann der Prozentgehalt an Benzol im Lösungsmittelgemisch errechnet werden. Bildet sich nur die charakteristische Braunfärbung ohne schwarzen Niederschlag, dann sind 0,005% oder mehr Benzol zugegen; entsteht kein Niederschlag, so kann durch gemessene Zugabe von Benzol eine Nachprüfung geschehen. Auf Zugabe von 1 *ccm* 2 n-Salpetersäure löst sich der schwarze Niederschlag, die Lösung kann mit Wasser verdünnt und mit eingestellten Mustern verglichen werden. Diese colorimetrische Methode erlaubt größere Genauigkeit der quantitativen Bestimmung. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so wird amorpher Schwefel frei, welcher sich natürlich nicht in Salpetersäure löst, also abzufiltrieren ist. Das Filtrat dient dann zur colorimetrischen Bestimmung. Da in dieser verwickelten Reaktion auch Phenol, Catechol und Hydrochinon den schwarzen Niederschlag und die Färbungen liefern, so können diese Erscheinungen nur zu einer rohen Schätzung führen, außer in dem engen Bezirk um 0,01 *ccm*. Jedenfalls ist es wichtig, für alle Proben immer genau die gleiche Handhabung der Methode zu beobachten; da die Ausführung der ganzen Bestimmung aber weniger als 10 Minuten erfordert, so wird bei relativer Genauigkeit den oben gestellten Forderungen entsprochen.

Eine Tabelle, welche die Resultate von Benzolgemischen mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln zeigt, Lösungsmitteln, wie sie in der Industrie viel gebraucht werden, mit dem Benzol naheliegenden Siedepunkten unter Ausschluß wesentlich höher siedender Lösungsmittel, welche bei den gegebenen Verhältnissen nicht genügend verdampfen würden, ist im Original einzusehen. K. Fresenius.

Phosphor und Schwefel in Pflanzen. Einen Vergleich der Bestimmungsmethoden über das Aneignungsvermögen der Pflanzen für Phosphor stellt H. J. Snider[1]) zusammen, insbesondere

[1]) Journ. Americ. Soc. Agron **24**, 680 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 289 (1933).

zwischen Feldversuchen und den Methoden von H. Neubauer[1]) und E. Truog[2]) und stellt dabei fest, daß Feldversuche, Keimpflanzenmethode und chemische Methode bei Verwendung von Superphosphat zu Weizen gute Übereinstimmung gaben. Bei gemahlenem Rohphosphat lieferte die chemische Methode zu hohe Werte. Die beste Übereinstimmung zwischen den drei Methoden ergaben die am feinsten gepulverten Sorten.

Über Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanze bringt H. Mengdehl[3]) einen Beitrag über Aufnahme und Verwendbarkeit verschiedener anorganischer Phosphorverbindungen; insbesondere prüft er vorhandene analytische Methoden und arbeitet neue aus, um Pyrophosphat, Metaphosphat und weiter Phosphit und Hypophosphit in Pflanzenmaterial einzeln und nebeneinander zu bestimmen; ferner wird untersucht, inwieweit bei Anwendung dieser Methoden etwa in den Pflanzenteilen vorhandene organische Phosphorverbindungen aufgespalten werden. Der Verfasser bedient sich dabei folgender Methoden: I. zur Bestimmung von Pyrophosphat der von K. Lohmann[4]) geschaffenen Methode, das Pyrophosphat durch 7 Minuten langes Erhitzen auf 100° C in n-salzsaurer Lösung durch Hydrolyse zu 97,6% in Orthophosphat umzuwandeln; das Orthophosphat wird vor und nach der Hydrolyse colorimetrisch nach der von C. H. Fiske und Y. Subbarow[5]) gefundenen und von K. Lohmann und L. Jendrassik[6]) modifizierten Methode bestimmt; die Differenz beider Werte ergibt den Wert für

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 281 (1924/25). — [2]) Journ. Americ. Soc. Agr. **22**, 874 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1347 (1931). — [3]) Ztschrft. f. wiss. Biolog. Abt. E, Planta, Arch. f. wiss. Botanik **19**, H. 1, 154 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **202**, 466 (1928). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 101 (1931). — [6]) Biochem. Ztschrft. **178**, 419 (1926).

Lohmann und Jendrassik benutzen ein Colorimeter nach Duboscq, mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaar von Krüss-Hamburg, engere Tröge, um mit 125 *ccm*-Lösung bis 55 *mm* Schichtdicke zu bekommen, Tageslichtlampe im Dunkelkasten, und erreichen damit eine Genauigkeit von $\pm$ 0,2 *mm* bei 30—40 *mm* Schichthöhe. Die Lösungen, die zu der Reaktion — Bildung von Molybdänblau durch Reduktion der Phosphormolybdänsäure — benutzt werden, sind vorher auf P-Freiheit zu prüfen; es sind folgende: 7%ige Trichloressigsäure zur Enteiweißung. Molybdatlösung: 2,5% Ammonmolybdat in 5 n-H_2SO_4. Aminonaphtholsulfosäure (Eikonogen des Handels) wird durch Lösen in Bisulfit und Sulfit, Ausfällen mit Salzsäure und Waschen gereinigt. 0,5 *g* werden in 195 *ccm* 15%iger $NaHSO_3$-Lösung + 5 *ccm* 20%iger Na_2SO_3-Lösung gelöst. Standardphosphatlösung: KH_2PO_4 (zu Enzymstudien nach Sörensen) wird in solcher Menge gelöst, daß in 1 oder 2 *ccm* 0,2 *mg* P_2O_5 enthalten sind.

Beim Versuch gieße man die zu untersuchende Flüssigkeit, meist 1 *ccm*, in die 4—6 *ccm* Trichloressigsäure, filtriere nach 5 Minuten, entnehme einen aliquoten Teil, der möglichst weniger als 0,5 *mg* P_2O_5 enthalten soll, versetze ihn im 25 *ccm*-Meßkolben mit 5 *ccm* Molybdatlösung und 1 *ccm* Aminonaphtholsulfosäure und fülle zu 25 *ccm* auf. Man stelle zugleich eine oder zwei Kontrolllösungen her unter Zugabe des Gehalts der Versuchslösungen an Trichloressigsäure und setze Versuchs- und Kontrollflüssigkeiten 5 Minuten in ein Wasserbad von 37° und dann in ein Wasserbad von Zimmertemperatur, sodaß die Temperaturen der einzelnen Farblösungen beim colorimetrischen Vergleich höchstens um 1—2° differieren.

Pyrophosphat. Versuche haben gezeigt, daß durch die Behandlung — Erhitzen während 7 Minuten auf 100° C mit n-Salzsäure — allerdings geringe Mengen organischer Phosphorverbindungen aufgespalten werden; ein genügend genaues Erfassen des Pyrophosphats wird jedoch dadurch nicht unmöglich gemacht; es wird gezeigt, daß der auf diese Weise entstehende Fehler durch die oben erwähnte, nicht vollständige Aufspaltung des Pyrophosphats selbst recht gut kompensiert wird, sodaß die Ergebnisse befriedigend ausfallen.

II. Zur Bestimmung des Metaphosphats: Es wurde die gleiche Methode angewendet wie für Pyrophosphat, jedoch festgestellt, daß zur völligen Hydrolyse etwas mehr Zeit erforderlich ist. In 7 Minuten sind erst 94,2%, in 10 Minuten 97,9%, in 15 Minuten 99,6% in Orthophosphat übergegangen. Beleganalysen zeigen, daß auch hier befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Natürlich ist es nicht möglich, Pyro- und Metaphosphat nebeneinander zu bestimmen oder einwandfrei zu ermitteln, ob das aufgespaltene Phosphat als Meta- oder als Pyrophosphat in der Pflanze vorlag; es ist möglich, daß je nach der Reaktion und Hydratation Metaphosphat in Pyrophosphat übergeht oder sich in Ortho- und Pyrophosphat umwandelt.

III. Bestimmung von Phosphit: Methode von A. Schwicker[1]): Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit Natriumacetat oder Ammoniumborat, setzt überschüssige 0,1 n-Jodlösung zu, läßt bei Zimmertemperatur 15 Minuten stehen, säuert mit 2 n-Salzsäure an und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Die Anwesenheit von Hypophosphit stört hierbei nicht. Der Verfasser arbeitete auch mit 0,01 n-Lösungen und erfaßte so noch 0,05 *mg* P. Da nun aber die maßanalytische Methode versagen muß, weil die Pflanzenextrakte selbst Jod verbrauchen, hingegen nachgewiesen wurde, daß die organischen Phosphorverbindungen durch Jod praktisch nicht aufgespalten werden, so bestimmt der Verfasser wieder wie bisher den Orthophosphatgehalt vorher und nachher colorimetrisch und errechnet aus der Differenz das Phosphit.

IV. Bestimmung von Hypophosphit: Hypophosphit wird nicht von Jod, jedoch von Brom oxydiert; auch Brom wird von Pflanzenextrakten reichlich aufgenommen, also tritt hier auch wieder die Differenzmethode ein: Zunächst bestimmt man colorimetrisch das Orthophosphat; dann werden 1—5 *ccm* des Pflanzenextrakts in kleinen Bechergläschen (50 *ccm*) im Wasserbad auf 50° erwärmt und mit einigen Tropfen einer etwa 0,02 n-Bromlösung versetzt; die zunächst gelbliche Lösung wird bald farblos, weshalb man sie durch tropfenweisen Zusatz von Bromlösung 10 Minuten lang schwach gelblich erhält. Nach weiteren 10 Minuten ist die Lösung wieder farblos und das überschüssige Brom verdampft. Man spült mit wenig Wasser in 25 *ccm*-Meßkölbchen über und bestimmt wie oben colorimetrisch den Phosphor. Gegenwart geringer Brom-

[1]) Diese Ztschrft. **78**, 103 (1929).

mengen stört hierbei nicht, auch spaltet Brom keine organischen Phosphorverbindungen auf.

Phosphit und Hypophosphit nebeneinander lassen sich ohne weiteres bestimmen: I. Wird der als Orthophosphat vorhandene Phosphor bestimmt. II. Der durch Jod in Gegenwart von Natriumacetat ermittelte Phosphor, der den Phosphorgehalt von Orthophosphat + Phosphit anzeigt. III. Der nach der Oxydation mit Brom erfaßbare Phosphor, der den Gehalt an Phosphor aller drei Verbindungen angibt. II minus I entspricht dann dem als Phosphit vorliegenden Phosphor, III minus II dem als Hypophosphit anwesenden Phosphor. Zahlreiche Beleganalysen stellen die Brauchbarkeit der angegebenen Methoden sicher.

Eine Methode des Veraschens von pflanzlichem Material behufs Bestimmung des Gesamtphosphorgehalts haben B. W. Howk und E. E. de Turk[1]) ausgearbeitet, welche einige Vorteile gegenüber der langwierigen und zeitraubenden normalen Magnesiumnitrat-Methode zur Oxydation der Pflanzenproben behufs Phosphorbestimmung bieten. Die Methode besteht im wesentlichen im Mischen der abgewogenen Probe mit überschüssigem reinen Calciumcarbonat und Glühen, bis das Ganze weiß wird; das Verfahren ist rasch, erfordert auch für größere Muster nur 20—30 Minuten; es besteht keine Gefahr des Spritzens, es entstehen keine unangenehmen Dünste und der Rückstand löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure, die etwa vorhandene Kieselsäure wird völlig entwässert und kann abfiltriert werden; bei geringer Menge kann man sie vernachlässigen, da sie die Genauigkeit der nachfolgenden Bestimmung nicht stört. In einem Tag können nach dieser Veraschungsmethode 40—50 Gesamtphosphorbestimmungen ausgeführt werden. Beigegebene Tabellen zeigen die große Genauigkeit der Methode.

Verfahren: 1 *g* des Musters wird in einem Nickel- oder Eisen-Schmelztiegel abgewogen und sorgfältig mit 2 *g* reinem gefällten Calciumcarbonat gemischt; das Gemisch wird fest auf dem Boden des Tiegels zusammengerüttelt, völlig mit einer dünnen Schicht von $CaCO_3$ (1—2 *g* genügen gewöhnlich) bedeckt und der Tiegel auf einem Dreieck mittels Mékerbrenners mäßig erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln; dann wird mit der vollen Hitze des Brenners geglüht, bis der Rückstand völlig weiß erscheint. Die erste milde Hitze zersetzt die organische Substanz, treibt alles Flüchtige aus und hinterläßt einen Rückstand von Kohle und den anorganischen Bestandteilen der Substanz. Bei heller Kirschrotglut wird $CaCO_3$ in CaO und CO_2 zersetzt, CO_2 vereinigt sich mit dem übrig gebliebenen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, welches verbrennt, und es bleibt eine weiße Asche; man sieht die charakteristische blaue CO-Flamme über der Masse im Tiegel spielem. Ist der Tiegel abgekühlt, so bringt man den Inhalt in ein 250 *ccm*-Becherglas, befeuchtet den Glührückstand mit 25 *ccm* Wasser, spült den Tiegel zuerst mit Wasser, dann mit verd. Salpetersäure und wieder mit Wasser aus und bringt auch diese Spülflüssigkeiten ins Becherglas. Dann wird vorsichtig Salpetersäure im

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 111 (1932).

Überschuß zugesetzt; ist der Kieselsäuregehalt groß, so wird nun abfiltriert, ist er gering, so stört er den folgenden Gang nicht. Jetzt bereitet man die Lösung zur Fällung nach der Ammoniumphosphormolybdat-Methode wie üblich vor. Zeitbedarf vom Abwägen der Substanz bis zur Bereitschaft zum Fällen gewöhnlich 20—25 Minuten.

Blinde Versuche zeigten, daß die anwesende, relativ große Menge Calciumnitrat nur einen unwesentlichen Einfluß auf die Phosphorbestimmung ausübte; Vergleiche dieser Methode mit der Magnesiumnitrat-Methode erwiesen nicht nur gleiche Genauigkeit, sondern auch ihre Überlegenheit in der Anwendbarkeit auf das allerverschiedenartigste Untersuchungsmaterial; es wurden als Versuchsobjekte getrocknete Getreidehalme, Sojabohnensamen und Timotheeheu verwendet; bei in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften voneinander so verschiedenen Materialien traten keinerlei Schwierigkeiten auf.

Studien über die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Pflanzenteilen haben G. Bertrand und L. Silberstein[1]) angestellt. Sie weisen auf die Gefahr der Verflüchtigung der genannten Elemente beim direkten Veraschen[2]) hin. Sie behandelten nach einer ursprünglich für Kautschuk ausgearbeiteten Methode[3]) je 10 *g* frische und getrocknete Pflanzenteile im Rundkolben mit 15 *ccm* schwefelsäurefreier rauchender Salpetersäure unter vorsichtigem Erwärmen, Eindampfen, Neutralisieren mit Na_2CO_3, Versetzen mit KNO_3 und Schmelzen im elektrischen Ofen. Vergleichend damit wurde ein Muster direkt verascht und mit KNO_3 und Na_2CO_3 geschmolzen. In den Schmelzlösungen wurde mit $BaCl_2$ die Schwefelsäure bestimmt.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen geht hervor 1. Die frischen und getrockneten Pflanzenteile zeigten in demselben Muster den gleichen Schwefelgehalt; eine einzige Abweichung zeigten Zwiebelknollen, bei welchen durch das Trocknen ein Teil des ätherischen Öls leicht verloren geht. 2. Daß der Schwefelanteil, der in der Asche gefunden wird, sehr gering gegenüber dem Schwefelgehalt der ganzen Pflanze ist. Trotz vorsichtigsten Glühens — wenn durch zu starkes Glühen Schmelzen eintritt, dann wird die Verbrennung der Kohle verzögert oder verhindert; diese wirkt dann reduzierend, die Schwefelverbindungen gehen in Sulfüre über, welche dann durch Oxydation Schwefeldioxyd entweichen lassen, wie schon Caillat[4]) gezeigt hat — betragen die durch das Glühen entstehenden Schwefelverluste 43,8 bis 76,1%. Deshalb sollte man bei solchen Untersuchungen auf die Bestimmungen des Schwefels in den Aschen völlig verzichten. Und ferner sollte man überall da, wo ein Gehalt an ätherischem Öl in Frage kommt, also bei Kreuzblütlern, Liliaceen oder den ihnen nahestehenden Familien, vom frischen, nicht vom getrockneten Material ausgehen.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 95 (1930). — [2]) Vergl. z. B. M. Berthelot u. G. André, Ann. Chim. **15**, 119 u. 128 (1888) u. Compt. rend. **128**, 17 (1899). — [3]) Gabriel Bertrand, Le Caoutchouc et la Gutta Percha IV, S. 1201 (1907). — [4]) Compt. rend. **29**, 137 (1849).

Entsprechende vergleichende Untersuchungen wurden in bezug auf den Phosphorgehalt ausgeführt. Auch wieder je ein Muster im frischen, eins im bei 100° C getrockneten Zustand wie oben mit rauchender Salpetersäure oxydiert, ein drittes getrocknet und vorsichtig geglüht. Dann wird wie oben mit Salpeter-Soda geschmolzen. Die Schmelzen wurden ausgelaugt, die Erdalkalisalze unter Zuhilfenahme von Essigsäure gelöst, filtriert, ausgewaschen, Filter und Inhalt getrocknet, verbrannt, mit 3 *g* Alkaligemisch 10—15 Minuten lang geschmolzen unter Umrühren mit einem Nickeldraht. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser behandelt; die vereinigten Lösungen wurden mit Salzsäure neutralisiert (Lackmus), mit 5 *ccm* Essigsäure (1:10) versetzt und auf 125 *ccm* aufgefüllt; die Phosphorsäure wurde mit Uran titriert und auf Phosphor umgerechnet. (Durch Versuche wurde festgestellt, daß weder Si noch Ca diese Bestimmungsmethode beeinflussen.) Die Resultate zeigen 1. daß die Gehalte an P in den getrockneten Mustern mit denen in der frischen Pflanze übereinstimmen, 2. daß beim Glühen Verluste entstehen, aber viel geringere als bei Schwefel unter gleichen Bedingungen.

Im Anschluß an diese Arbeit haben G. Bertrand und L. Silberstein[1]) über die relative Wichtigkeit des Schwefels und des Phosphors bei der Pflanzenernährung Angaben gemacht. Die Verfasser legen den Landwirten, die schon bisher dem Stickstoff, dem Phosphor und dem Kali als wichtigen Düngemitteln größte Aufmerksamkeit zugewendet hatten, nahe, diese Aufmerksamkeit auch auf den qualitativ und quantitativ ebenso wichtigen Schwefel auszudehnen, besonders in Form der leicht assimilierbaren, sehr wirtschaftlichen und billigen Sulfate. Untersuchungen der Verfasser haben bewiesen, daß die Ackererde nicht, wie vielfach angenommen wird, überreichliche Mengen organischen oder mineralischen Schwefels enthält, im Gegenteil meist nur kleinste Mengen, weniger als 0,5 *g* im *kg*[2]) gefunden werden und auch dieser ist in manchen Fällen in seiner Wirkung gelähmt durch seine Bindung an Barium[3]), von dem man bisher nicht annahm, daß es zugegen ist.

Es wurde nun, um einen Beweis für die Wichtigkeit des Schwefels für das Pflanzenwachstum zu bringen, eine große Menge Schwefelbestimmungen in Pflanzen und Pflanzenteilen ausgeführt; diese Schwefelgehalte wurden mit den Phosphorgehalten der gleichen Muster verglichen. Das Verhältnis Schwefel zu Phosphor $= \frac{S}{P}$ ist meist so, daß der Phosphor gegenüber dem Schwefel vorherrscht, aber sehr oft ist, wie gezeigt wird, auch das Umgekehrte der Fall[4]).

Auf Untersuchungen von G. Bertrand und Mme Voronca-Spirt[5]) über den Titangehalt von Pflanzen sei hier nur hingewiesen.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 99 (1930). — [2]) Compt. rend. **184**, 1188 (1927) u. Bull. soc. chim. de France [4] **41**, 1380 (1927). — [3]) Compt. rend. **186**, 335 (1928) u. Bull. soc. chim. de France [4] **43**, 372 (1928). — [4]) Compt. rend. **189**, 886, 1045 (1929). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **45**, 1044 (1929) und [4] **47**, 102 (1930).

Analytische Beiträge zur Bestimmung der Pflanzenschädigung durch schweflige Säure hat M. Krajčinović[1]) veröffentlicht. Als Experte in einem Schadenersatzprozeß hat der Verfasser unter Bezugnahme auf die Arbeiten von Schröder und Morrenu[2]), welch letzterer feststellte, daß schon $^1/_{50000}$ Raumteil SO_2 in der Luft hinreicht, Pflanzen zu töten, vergleichende Versuche über den Schwefel- und Aschegehalt gesunder (den betreffenden Gasen nicht ausgesetzter) und mehr oder weniger stark geschädigter Pflanzen angestellt. Er bestimmte sowohl den flüchtigen als auch den in der Asche gebundenen Schwefel.

Verglichen mit dem gleich 1 gesetzten Schwefelgehalt der gesunden Pflanze erhielt der Verfasser einen „Schädigungskoeffizienten", der z. B. für Wachholder = 2,15, 2,78, 3,64; für Kiefer 2,63, 3,09; für Buche 2,16, 3,32; für Pflaume 1,50; für Walnuß 1,66 betrug, je nach Stellung und Entfernung von der schädigenden Gasquelle. Die Aschengehalte, auf Trockensubstanz berechnet, bezifferten sich bei:

	Wachholder				Kiefer			Buche			Pflaume		Walnuß		
	gesund	Zone I	Zone II	Zone III	gesund	Zone I	Zone II	gesund	Zone I	Zone II	gesund	Zone I	gesund	Zone I	
auf *g*	3,45	5,06	3,81	5,79	2,67	3,28	3,72	7,40	7,85	8,03	9,42	9,72	8,30	8,40	%

Aus den Analysenzahlen geht hervor, daß der größte Teil des Schwefels gebunden ist. Der Befund des Schwefels in der Asche allein reicht hin, den Schädigungsgrad der Pflanzen durch SO_2 zu beurteilen. Auch der Aschengehalt der beschädigten Pflanzen ist z. T. beträchtlich höher als bei gesunden Pflanzen; daher kann schon die Bestimmung des Aschengehalts allein als Kontrolle für die Feststellung einer Schädigung der Pflanzen durch SO_2 dienen. K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über die Capillaranalyse als Hilfsmittel zur Bewertung pharmazeutischer Präparate. Mit Fluidextrakten hat H. Schmidt-Hebbel[3]) verschiedene Versuche ausgeführt. Ebenso wie bei der Untersuchung von Safran[4]) auf capillaranalytischem Wege wurden die Versuche sowohl mit reinen Fluidextrakten als auch mit Verdünnungen derselben im Verhältnis 1:10 sowohl mit 97%igem Alkohol, als auch mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser und endlich in Verdünnung mit destilliertem Wasser ausgeführt. In erster Linie geben die

[1]) Arhiv Za Hemiju i Farmaciju **3**, 187 (1929). — [2]) P. Sorauer, Handbuch der Pflanzenkrankheiten. — [3]) Pharm. Zentralhalle **73**, 689 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 60 (1933).

Capillarbilder Aufschluß über die Anwesenheit von Chlorophyll in solchen Fluidextrakten, in welchen es naturgemäß enthalten sein muß. Das Chlorophyll bildet nicht nur ein gutes Kriterium für die Beschaffenheit der verwendeten Droge, indem es Aufschluß darüber gibt, ob der Trocknungsprozeß richtig ausgeführt worden ist, sondern es zeigt auch, ob das zur Herstellung des Fluidextraktes verwendete Lösungsmittel in der nötigen Menge angewendet und die Herstellung unter den zur Erhaltung der wirksamen Substanzen notwendigen Bedingungen ausgeführt worden ist. Bei Extrakten von Aconitum napellus und bei Belladonnaextrakten, die aus Blättern und Wurzeln hergestellt waren, zeigten die Blätterextrakte in alkoholischer Verdünnung unter einer oberen braunen Zone eine sehr deutliche grüne Chlorophyll-Linie, die bei den Wurzelextrakten durch eine farblose oder braune Zone ersetzt war.

Hinsichtlich der bei anderen Extrakten gemachten Beobachtungen verweise ich auf das Original und erwähne nur die folgenden, die sich auf zwei, aus verschiedenen Laboratorien stammende Kola-Fluidextrakte beziehen. Während das eine unverdünnt im Capillarbild eine obere gelbliche sowie eine untere braune Zone und in wäßrig-alkoholischer Verdünnung eine dünne braune und im übrigen eine gelbliche Färbung zeigte, war dagegen bei dem anderen Extrakt die braune Zone durch eine dunkelrötliche und die gelbliche Färbung durch eine Rosafärbung ersetzt. Aus dem zweiten Capillarbild kann man deutlich erkennen, daß das in der Kolanuß enthaltene, und aus Kaffein, Theobromin und einem glucosidartigem Gerbstoff, dem Kolatin, bestehende zusammengesetzte Glucosid in seine Komponenten zerfallen war und sich aus dem Kolatin das Kolarot gebildet hatte.

J. Deininger[1]) hat die Papierstreifen, in denen er die zu untersuchenden Lösungen pharmazeutisch wichtiger Präparate hatte aufsteigen lassen, mit der Analysenquarzlampe untersucht. Kollargol ließ sich so von seinen Ersatzpräparaten nicht unterscheiden, während bei Protargol am oberen Ende eine schwach violettrote Zone auftrat und bei den Ersatzpräparaten der ganze Streifen rötlich leuchtete, was auf die Verwendung verschiedenartiger Schutzkolloide hindeutet. Von den untersuchten Konservierungsmitteln ließen sich nur Salicyl- und Benzoesäure durch die Analysenquarzlampe nachweisen. In bezug auf die untersuchten Tinkturen und Fluidextrakte muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. W. Dehio.

Zur Frage der Bestimmung der Salicyl- und Benzoesäure bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren haben B. Brodsky und J. Perelmann[2]) vergleichende Prüfungen der Methoden nach W. Fresenius und L. Grünhut[3]) (Ausschüttelmethode), J. Messinger und G. Vortmann[4]), J. Bougault[5]), der auf demselben Prinzip aufgebauten Methode nach M. François und L. Seguin[6]), J. M. Wilkie[7]) sowie der bromo-

[1]) Pharm. Ztg. **75**, 247 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 2458 (1930). — [2]) Pharm. Zentralhalle **73**, 721 (1932). — [3]) Diese Ztschrft. **38**, 292 (1899). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **31**, 220 (1892). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **49**, 619 (1910). — [6]) Bull. soc. chim. de France [4] **49**, 1222 (1931). — [7]) Jahresber. Pharmacie 1911, S. 149; vergl. diese Ztschrft **52**, 121 1913).

metrischen Methode nach W. Fresenius und L. Grünhut[1]) und deren Modifikation nach J. M. Kolthoff[2]) und nach der Verdrängungsmethode[3]) von Kolthoff ausgeführt.

Brodsky und Perelmann geben die von ihnen nach den einzelnen Methoden praktisch erhaltenen Werte an, ebenso die Zahlen, die sie mit einigen Verbesserungen einzelner Methoden erhalten haben.

So führen sie die Ausschüttelungsmethode zur Bestimmung der Salicylsäure in Natriumsalicylat nach Fresenius und Grünhut in der Weise aus, daß sie etwa 25 *ccm* der Lösung im Scheidetrichter mit 25 *ccm* 0,5 n-Salzsäure ansäuern und mit 25 *ccm* Äther ausschütteln. Die wäßrige Schicht gibt man in einen zweiten Scheidetrichter, wäscht den Äther 2mal mit je 5 *ccm* Wasser und gibt dieselben ebenfalls zu der ersten wäßrigen Lösung. Dann schüttelt man die vereinigten wäßrigen Lösungen mit 10 *ccm* Äther aus und läßt nach der Trennung der Flüssigkeiten die wäßrige Schicht in einen Titrierkolben ablaufen, wäscht die verbleibenden 10 *ccm* Äther 2mal mit je 5 *ccm* Wasser und gibt letztere ebenfalls in den Titrierkolben, in welchem man den Säureüberschuß mit 0,5 n-Lauge gegen Methylorange titriert. Sehr gute Resultate zur Bestimmung des Natrium-Ions gab auch die Verbrennungsmethode des Arzneibuches der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika[4]), bei der die Verfasser den wäßrigen Auszug der Asche mit 0,5 n-Salzsäure titrierten. Die Methode nach Messinger ergab keine befriedigenden Resultate, während die Werte nach der Methode von Wilkie nur annähernde waren. Die Methode nach Bougault gab wohl richtige Werte, muß aber als gravimetrische Methode für Massenuntersuchungen wegen ihrer Umständlichkeit ausscheiden, während die Verdrängungsmethode zur Gesamtsäurebestimmung in etwas abgeänderter Form geeignet war. Die Abänderung derselben bestand darin, daß an Stelle von Thymolblau als Indikator Methylorange verwendet wurde, da das erstere in den Äther übergeht und dann nicht mehr als Indikator wirkt.

Sehr gute Resultate gab die bromometrische Bestimmungsmethode, sowohl mit reinen Natriumsalicylatlösungen, als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzoesäure, doch darf die Konzentration der Lösung nicht mehr als 0,008 Mol/*l* betragen. Zur Ausführung gibt man 25 *ccm* der Lösung der Säure oder eines ihres Salzes in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen und fügt 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, 1,0 *g* Natriumbromid und 5 *ccm* 4 n-Salzsäure hinzu, dann läßt man 5 Minuten stehen, gibt schnell 5 *ccm* 1,0 n-Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. Um beide Säuren bei gleichzeitiger Anwesenheit zu bestimmen, wurde die Gesamtsäurebestimmung ausgeführt, dann die Salicylsäure bromometrisch bestimmt und der Gehalt an Benzoesäure aus der Differenz berechnet. Bei dieser Art der Ausführung wurden befriedigende Resultate erhalten. W. Dehio.

---

[1]) Diese Ztschrft. **38**, 292 (1899). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 469 (1923). — [3]) Die Maßanalyse II, S. 153 (1928). — [4]) The Pharmacopoea of the U. S. of America 1926, S. 431.

Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat.

Von

Karl Gleu.

[Eingegangen am 6. Oktober 1933.]

Die Titration von arseniger Säure in saurer Lösung durch Permanganat oder Cerisulfat ist direkt ohne weiteres nicht durchführbar, da die Reaktion trotz der großen Unterschiede im Redox-Potential nicht glatt verläuft. Diese Schwierigkeiten sind in neuerer Zeit unter gewissen Bedingungen überwunden worden. So gelingt die Titration von arseniger Säure sowohl durch Permanganat als auch durch Cerisulfat nach E. H. Swift und C. H. Gregory[1]) in stark salzsaurer Lösung unter Anwendung des Jodchloridendpunktes. Der schöne Kunstgriff, JCl als Katalysator und gleichzeitig als Indikator zuzusetzen, war besonders wichtig für die Oxydation von arseniger Säure durch Cerisulfat, da diese Methode das erste wirklich brauchbare Verfahren zur visuellen Einstellung von Cerisulfat gegen arsenige Säure als Urtitersubstanz darstellte.

Schon länger bekannt ist der durch R. Lang[2]) eingeführte, ebenso einfache wie wirksame Zusatz einer Spur Jod als Katalysator für die Reaktion zwischen arseniger Säure und Permanganat. Um die Titration bei Zimmertemperatur glatt durchführen zu können, müssen neben der Spur Jod gleichzeitig Chlor-Ionen in einer Mindestkonzentration von 0,1 n vorhanden sein. In neuerer Zeit hatten R. Lang und J. Zweřina[3]) den katalytischen Einfluß einer Jodspur auch nutzbar gemacht für die Titration von Cerisulfat durch arsenige Säure. Für eine schnelle Reaktion ist außer der Spur Jod noch die Gegenwart von Chlorid und Manganosalz erforderlich. Bei der direkten Titration wurde der Endpunkt potentiometrisch bestimmt.

Ein weiterer Fortschritt für die Titration von arseniger Säure durch Cerisulfat wurde in allerjüngster Zeit durch H. H. Willard und Philena Young[4]) erzielt, die Jodchlorid als Katalysator in n- bis 2 n-HCl zusetzen, zur visuellen Endpunktsbestimmung aber den von G. H. Walden.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 904 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 284 (1932).

[2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 197 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 348 (1926); **85**, 176 (1931).

[3]) Diese Ztschrft. **91**, 5 (1933).

[4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933).

L. P. Hammet und R. P. Chapman[1]) als Redox-Indikator eingeführten Ferro-o-Phenantrolin-Komplex[2]) $[Fe\text{-}phen_3]^{\cdot\cdot}$ anwenden. Gegen Ende der Titration, wenn arsenige Säure nur noch in geringem Überschuß vorliegt, verläuft die Reduktion des durch Cerisulfat momentan gebildeten Ferriïns bei Zimmertemperatur nur noch langsam, so daß auf 50° erwärmt werden muß.

Sämtliche beschriebenen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß Chlor-Ionen in größerer oder geringerer Konzentration vorliegen müssen. Eine Möglichkeit, in rein schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur die direkte Titration von arseniger Säure mit Permanganat, bezw. Cerisulfat durchzuführen, gab es bisher nicht. Das ist auffallend, denn das Problem der Titration der arsenigen Säure in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat ist so alt wie die Maßanalyse selbst. Es hat sich gezeigt, daß schon Spuren von Osmiumtetroxyd als Katalysator genügen, um die glatte Umsetzung von arseniger Säure mit Permanganat, bezw. Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung zu bewirken. Der Gedanke, Osmiumtetroxyd als Katalysator anzuwenden, ist besonders naheliegend, seitdem die starke katalytische Wirksamkeit von Osmiumtetroxyd für Oxydationsreaktionen durch die klassischen Untersuchungen von K. A. Hofmann[3]) über die sogenannte Chlorataktivierung bekannt ist. Die Reaktion zwischen Chlorsäure und arseniger Säure bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator ist in neuerer Zeit auch für die maßanalytische Bestimmung von Chloraten nutzbar gemacht worden[4]).

Es ist vorauszusehen, daß Osmiumtetroxyd als Katalysator für viele weitere maßanalytische Operationen brauchbar sein wird. So werden z. B. in schwefelsaurer Lösung durch Osmiumtetroxyd stark beschleunigt die Umsetzungen zwischen Bromsäure und arseniger Säure, Wasserstoffsuperoxyd und arseniger Säure, gefälltem Braunstein und arseniger Säure. Auch in alkalischer Lösung ist Osmiumtetroxyd als Katalysator wirksam. Zum Beispiel reagiert Ferricyanid mit arseniger Säure in alkalischer Lösung nur äußerst langsam; nach Zusatz von OsO_4 ist die Umsetzung in wenigen Sekunden zu Ende. In dieser Arbeit soll jedoch näher nur auf die Anwendung der OsO_4-Katalyse für

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3908 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 457 (1933); Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2649 (1933).

[2]) Anmerkung. Als Abkürzung für diesen wichtigsten und besten oxydimetrischen Indikator, der das „Phenolphthalein der Oxydimetrie" darstellt, sei der Name „Ferroïn" in Vorschlag gebracht. Wenn das Bedürfnis besteht, die oxydierte, praktisch farblose Ferristufe besonders zu bezeichnen, so kann das durch „Ferriïn" geschehen.

[3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3329 (1912); vergl. diese Ztschrft. **79**, 259 (1930); K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1657 (1913).

[4]) J. H. van der Meulen, vergl. diese Ztschrft. **93**, 368 (1933).

die Titration von arseniger Säure mit Permanganat und Cerisulfat eingegangen werden.

A. Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd.

In schwefelsaurer Lösung findet selbst durch überschüssige arsenige Säure im wesentlichen nur eine Reduktion des Permanganats zu braunen Manganiverbindungen statt. Setzt man aber der sauren As_2O_3-Lösung von Anfang an eine Spur Osmiumtetroxyd zu, so bleibt die Lösung beim Einlaufen der Permanganatlösung farblos, vorausgesetzt, daß man nicht zu schnell titriert. Der Umschlag beim Äquivalenzpunkt ist völlig scharf. Auch braune Manganilösungen aus Permanganat und überschüssiger arseniger Säure werden nach Zusatz von OsO_4 sehr schnell entfärbt. Für die Titration wird man selbstverständlich von Anfang an OsO_4 zusetzen, um zu verhindern, daß die braunen Manganiverbindungen überhaupt entstehen.

Als Katalysatorlösung verwendet man eine 0,01 m-OsO_4-Lösung in 0,1 n-Schwefelsäure, von der man 3 Tropfen bei einem Titrationsvolumen von 100—200 *ccm* zusetzt. (Die Osmiumtetroxydlösung wird vorteilhaft schwach angesäuert, um zu verhindern, daß bei längerem Stehen unter Reduktion schwarze unlösliche niedere Oxyde ausfallen.) Die Schwefelsäurekonzentration, bei der die Titration vorgenommen wird, kann in weiten Grenzen schwanken. Praktisch wird man in 0,5 n- bis n-Schwefelsäure arbeiten.

Um dieses Titrationsverfahren auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurden je 20,00 *ccm* derselben 0,1 n-As_2O_3-Lösung nach drei verschiedenen Methoden mit derselben Permanganatlösung titriert. Einmal wurde die Titration in 4 n-Salzsäure unter Anwendung des JCl-Endpunktes nach Swift und Gregory vorgenommen. Weiter wurde eine zweite Probe in n-Salzsäure unter Zusatz von 1 Tropfen 0,01 m-JCl-Lösung nach Lang bestimmt. Und endlich wurde mit diesen Resultaten der Wert verglichen, den die Titration nach dem neuen Verfahren in 0,5 n-Schwefelsäure bei Gegenwart von 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung lieferte. Die Übereinstimmung ist praktisch vollständig, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

Verbrauchte *ccm* $KMnO_4$-Lösung für 20,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung	Angewendetes Verfahren
19,89	In 4 n-Salzsäure, JCl-Endpunkt nach Swift und Gregory
19,89	In n-Salzsäure, J-Spur als Katalysator nach Lang
19,90	In 0,5 n-Schwefelsäure, OsO_4 als Katalysator.

Von Interesse ist weiter die Frage, wie sich die Osmiumtetroxydkatalyse in salzsaurer Lösung bewährt. Wird arsenige Säure in 0,5 n-Salzsäure mit Permanganat unter Zusatz von 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung titriert, so färbt sich die Lösung schwach braun, wenn man das Permanganat in einem Tempo zulaufen läßt, bei dem in 0,5 n-Schwefelsäure keine Spur von Braunfärbung auftritt. In salzsaurer Lösung ist also die Osmiumtetroxydkatalyse weniger wirksam als in schwefelsaurer Lösung, die Verhältnisse liegen demnach gerade umgekehrt wie bei der Katalyse durch eine Spur Jod. Immerhin kann man die Titration in 0,5 n-Salzsäure bei Gegenwart von OsO_4 noch durchführen, wenn man langsam titriert. Für die Praxis empfiehlt es sich, in salzsaurer Lösung die Titration von arseniger Säure mit Permanganat bei Gegenwart einer Spur Jod nach Lang vorzunehmen, während in schwefelsaurer Lösung die Titration unter Anwendung einer Spur OsO_4 als Katalysator vorteilhafter ist.

B. Oxydation von arseniger Säure durch Cerisulfat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd.

Cerisulfat und arsenige Säure reagieren in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur praktisch überhaupt nicht, wenigstens nicht in kürzerer Zeit. Diese Tatsache stellt für die maßanalytische Anwendung einen wesentlichen Vorteil des Cerisulfats gegenüber Permanganat dar, denn man kann wohl mit Cerisulfat, nicht dagegen mit Permanganat, auch neben arseniger Säure Stoffe bestimmen, die für sich allein gleich gut mit Cerisulfat oder Permanganat titriert werden können. Das gilt z. B. für die Titration von salpetriger Säure, von Ferrosalz, bezw. Ferrocyanid und von Wasserstoffsuperoxyd neben arseniger Säure. Um so wichtiger wäre es, anschließend in derartigen Gemischen auch die arsenige Säure glatt mit Cerisulfat titrieren zu können.

Die praktisch völlig verhinderte Reaktion zwischen Cerisulfat und arseniger Säure in schwefelsaurer Lösung setzt sofort ein, wenn man eine Spur Osmiumtetroxyd zusetzt, eine Tatsache, die qualitativ leicht an der Farbänderung zu erkennen ist: eine gelbe Lösung von Cerisulfat und überschüssiger arseniger Säure, die für sich stundenlang gelb bleibt, wird nach Zusatz von wenig OsO_4 augenblicklich entfärbt unter Reduktion des gelben Cerisulfats zu farblosem Cerosalz.

Damit ist für die direkte Titration, die sich wahrscheinlich potentiometrisch durchführen ließe, noch nicht viel gewonnen, denn in der praktischen Maßanalyse gehört zu einer glatten Reaktion auch ein scharf umschlagender visueller Indikator. Es ist nun sehr auffallend, daß man Ferroïn für diese Titration in ausgezeichneter Weise verwenden kann, genau so wie z. B. für die Titration von Ferrosalz mit Cerisulfat. Das ist merkwürdig, weil die oxydierte Stufe des Indikators, das Ferriïn,

durch arsenige Säure allein, ähnlich wie Cerisulfat, überhaupt nicht reduziert wird. Aber auch bei Gegenwart von OsO_4 tritt selbst mit As_2O_3 im Überschuß die Rotfärbung des Ferroïns nur schwach auf. Setzt man nun zu solchen Lösungen 1 Tropfen 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung, so erhält man sofort die tiefe Rotfärbung: Durch Oxydation mit Cerisulfat hat man also die Reduktion des Indikators erreicht. Diese Erscheinung ist ein neues Beispiel für die unzähligen Fälle, die Wilhelm Ostwald treffend als „verkehrte Welt" bezeichnet hat. Die Erklärung ist in induzierten Reaktionen zu suchen, wobei in diesem Spezialfall eine Deutung freilich noch nicht möglich ist.

Für die praktische Titration von arseniger Säure mit Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von OsO_4 als Katalysator und Ferroïn als Indikator liefern diese Tatsachen folgendes Bild: So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, bleibt die Rotfärbung durch Ferroïn bestehen. Das gilt bis direkt vor dem Äquivalenzpunkt. Es tritt dabei auch bei schnellem Zulaufen der Cerisulfatlösung keine kurzdauernde Entfärbung auf, die erst durch das überschüssige Reduktionsmittel wieder rückgängig gemacht werden müßte, wie z. B. bei der analogen Titration in salzsaurer Lösung mit JCl als Katalysator nach Willard und Young. In dem Augenblick dagegen, wo sämtliche arsenige Säure verbraucht ist, oxydiert der geringste Überschuß von Cerisulfat das Ferroïn unter Entfärbung. Versetzt man solche austitrierten Lösungen wieder mit einigen Tropfen 0,1 n-As_2O_3-Lösung, so tritt die Rotfärbung durch Ferroïn nur schwach auf; durch 1 Tropfen 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung erscheint die Rotfärbung sofort in voller Stärke und hält bei der weiteren Titration mit Cerisulfat an, so lange noch arsenige Säure vorhanden ist.

Daraus folgt für die Praxis, daß man in ausgezeichneter Weise arsenige Säure mit Cerisulfat titrieren kann; bei der umgekehrten Titration geht man so vor, daß man einen kleinen Überschuß an As_2O_3 zugibt (an der schwachen Rotfärbung erkenntlich) und dann mit Cerisulfat zurücktitriert.

Für die Titration von arseniger Säure mit Cerisulfat in schwefelsaurer Lösung werden bei einem Titrationsvolumen von 100—200 *ccm* 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung als Katalysator und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïnlösung als Indikator zugesetzt. Die Genauigkeit dieses Titrationsverfahrens wurde durch Vergleich mit zwei schon bekannten Methoden kontrolliert. Erstens wurde die Bestimmung der arsenigen Säure mit Cerisulfat in salzsaurer Lösung unter Benutzung des Jodchloridendpunktes nach Swift und Gregory zum Vergleich herangezogen und zweitens die Titration in salzsaurer Lösung mit Jodchlorid als Katalysator und Ferroïn als Indikator nach Willard und Young. Diese drei Verfahren liefern absolut übereinstimmende Werte:

Verbrauchte *ccm* $Ce(SO_4)_2$-Lösung für 20,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung	Angewendetes Verfahren
19,82	In 4 n-Salzsäure, JCl-Endpunkt nach Swift und Gregory
19,82	In 1,5 n-Salzsäure, JCl als Katalysator, Ferroïn als Indikator nach Willard und Young
19,82	In n-Schwefelsäure, OsO_4 als Katalysator, Ferroïn als Indikator.

Dabei braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß die Titration mit OsO_4 als Katalysator bei weitem am schnellsten durchzuführen ist. Von der Schwefelsäurekonzentration sind die Titrationswerte in weiten Grenzen unabhängig; praktisch wird man in 0,5 n- bis 2 n-Schwefelsäure arbeiten. Dieses Verfahren ist ebenso brauchbar zur genauen und einfachen Titration der arsenigen Säure wie zur Einstellung von Cerisulfatlösung gegen As_2O_3 als Urtitersubstanz. Die Titration von anderen reduzierenden Stoffen und arseniger Säure nebeneinander kann häufig in denkbar einfachster Weise genau durchgeführt werden, z. B. die Bestimmung von Ferrosulfat und arseniger Säure nebeneinander in der Weise, daß unter Ferroïnzusatz zunächst das Ferrosalz mit Cerisulfat bestimmt wird, dann wird OsO_4 als Katalysator zugesetzt und unmittelbar anschließend die arsenige Säure mit derselben Cerisulfatlösung titriert.

In salzsaurer Lösung ist die Bestimmung von arseniger Säure mit Cerisulfat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator und Ferroïn als Indikator nicht durchführbar. Schon die ersten Tropfen 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung oxydieren den Indikator, und die Rotfärbung kehrt nur langsam zurück selbst bei großem Überschuß an As_2O_3. Dagegen stören geringe Mengen an Chlor-Ionen in schwefelsaurer Lösung nicht. Zum Beispiel gelingt die Titration in n-Schwefelsäure + 0,1 n-Salzsäure, wenn auch nicht mit so scharfem Umschlag wie in rein schwefelsaurer Lösung. Durch einen einfachen Kunstgriff kann man sich aber von dieser Störung durch Chlor-Ionen befreien. Man braucht nur Mercuri-Ionen, am besten in Gestalt des leicht löslichen und nicht hydrolysierbaren Mercuri-perchlorats, zuzusetzen, wodurch die Chlor-Ionen als praktisch nicht dissoziiertes Quecksilber(2)-chlorid weggefangen werden. Dann kann die arsenige Säure bei Gegenwart von Chlor-Ionen genau so gut titriert werden wie in rein schwefelsaurer Lösung. Bei größerer Konzentration an Chlor-Ionen dürfte es sich freilich empfehlen, die Bestimmung der arsenigen Säure mit Cerisulfat nach dem JCl-katalytischen Verfahren von Willard und Young vorzunehmen.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, Oktober 1933.

Glycerinkomplexe in der Maßanalyse.

Von

Dr. **Hermann Wagner**, Essen.

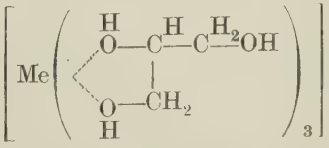
[Eingegangen am 7. Oktober 1933.]

In der analytischen Praxis des Galvanotechnikers ist es für den chemisch nicht immer entsprechend vorgebildeten oder auch apparativ mangelhaft ausgerüsteten Galvaniseur nicht immer einfach, einerseits freie Säure neben Schwermetallen und andererseits Schwermetalle neben freier Säure schnell und doch mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. In erster Linie kommen in den oben erwähnten Betrieben, wegen ihrer Einfachheit der Handhabung, Schnelligkeit und Billigkeit die maßanalytischen Methoden in Frage. In folgendem sei die Anwendung eines Prinzips der Komplexchemie auf die Acidimetrie beschrieben, mit welchem im Betriebslaboratorium der Staatlichen Fachschule für Metallindustrie in Iserlohn auf dem Spezialgebiet der Galvanotechnik bei der Analyse von Kupferplastik-, Zink- und Cadmiumbädern gute Erfolge erzielt wurden. Bei sinngemäßer Abänderung dürfte dieses Verfahren auch in der Metallhüttenpraxis brauchbar sein.

Der dreiwertige Alkohol Glycerin hat eine besonders große Neigung zur Addition von Metallsalzen. Die Sulfate von Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink addieren ausnahmslos drei Moleküle Glycerin und bilden so lösliche Verbindungen von der allgemeinen Formel

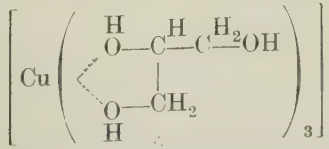
$$[Me\,(C_3H_8O_3)_3]\,SO_4 \cdot H_2O,$$

welche Formel wahrscheinlich aufzulösen ist in



$SO_4 \cdot H_2O$[1]).

Steht man nun vor der Aufgabe, in einem schwefelsauren Kupfergalvanoplastikbad, bestehend aus Kupfervitriol und freier Schwefelsäure letztere titrimetrisch rasch zu ermitteln, so versagen die üblichen Indikatoren. Setzt man aber der Badprobe genügend Glycerin zu, so entsteht die Verbindung



$SO_4 \cdot H_2O$.

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, bearb. von Paul Pfeiffer, S. 202 (1923).

In diesem Komplex ist das Kupfer zunächst, bei einer Titration mit n-Natronlauge, einer Ionenreaktion entzogen, während die freie Säure entsprechend der Gleichung

$$H_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

solange reagiert, als freie Säure vorhanden ist. Erst wenn alle freie Säure gebunden ist, findet Aufspaltung obigen Komplexes statt, und es entsteht eine Trübung durch Kupferhydroxyd. Setzt man als Indikator noch Methylorange zu, so ist das Ende der Reaktion außer an der leichten Trübung durch $Cu(OH)_2$ noch viel besser am Farbenumschlag von Rot in Gelb zu erkennen.

In der galvanotechnischen Praxis verfährt man wie folgt: Man neutralisiert 30 *ccm* Glycerin in einer Porzellanschale unter Zusatz von Methylorange als Indikator (mit n-Schwefelsäure oder n-Natronlauge) und versetzt dann mit 10 *ccm* Badprobe und etwa 150 *ccm* destilliertem Wasser. Dann titriert man mit n-Lauge, wie man sonst Säure titriert, die freie Schwefelsäuremenge. Der Gehalt x je *l* Bad ist:

$$x = 100 \,.\, a \,.\, 0{,}04904 = 4{,}904 \,.\, a\ g\ H_2SO_4,$$

wobei a den Verbrauch an *ccm* n-Lauge bedeutet.

Bei den folgenden Versuchen wurden zu je 10 *ccm* Kupfersulfatlösung (200 *g* $CuSO_4 \,.\, 5\,H_2O$ auf 1 *l*), 5, bezw. 10, bezw. 20 *ccm* n-Schwefelsäure, zu korrigieren mit einem Normalitätsfaktor f = 1,0007, zugesetzt. Die Resultate sind in der Tabelle wiedergegeben:

Nr.	Angewendet		Verbraucht		Fehler
	n-Schwefelsäure (f = 1,0007) *ccm*	H_2SO_4 *g*	n-Natronlauge *ccm*	H_2SO_4 *g*	*g*
1	4,9965	0,2451	5	0,2452	+ 0,0001
2	9,9930	0,4901	10	0,4904	+ 0,0003
3	19,9860	0,9803	20	0,9808	+ 0,0005

In einem Bad wurde von verschiedenen (ungeübten) Analytikern gefunden:

Nr.	H_2SO_4 je Liter		Fehler	Analytiker
	gefunden *g*	angewendet *g*	*g*	
1	57,69	57,90	— 0,21	Blöthner
2	57,20		— 0,70	Middeldorf
3	57,95		+ 0,05	Möller
4	57,76		0,14	Stein
5	57,95		+ 0,05	Kropp
6	57,95		+ 0,05	Dunker

Die Zahlen sind für die analytische Praxis des Galvaniseurs hinreichend genau; bei der Bestimmung 2 lag eine hier nicht zu erörternde Fehlerquelle vor.

Wenn bei obiger Ausführung vor allem der Umstand für die Praxis ins Gewicht fällt, daß die Methode sehr leicht zu handhaben ist, so tritt dieser Vorteil noch mehr in die Erscheinung bei Zink- und Cadmiumbestimmungen; die übliche Zinktitration mit Ferrocyankalium in saurer Lösung sowie die modifizierte Schaffnersche Methode zur Cadmiumbestimmung setzen eine gewisse Geschicklichkeit seitens des Analytikers voraus, die beim Galvaniseur nicht so ohne weiteres zu erwarten ist[1]). Bei Anwendung des eben beschriebenen Prinzips läßt sich Zink mühelos acidimetrisch titrieren; als Beispiel sei die Zinkbestimmung in einem cyankalischen Zinkbad beschrieben, bei welcher natürlich das Zink zuerst isoliert wurde:

10 *ccm* Badprobe werden unter gut ziehendem Abzug zwecks Zerstörung der Cyankomplexe durch Abrauchen mit Säure zersetzt; dann wird die schwach(schwefel)saure, ammonsalzfreie[2]) Lösung in der Kälte tropfenweise mit Natriumcarbonatlösung bis zur beginnenden Trübung versetzt. Hierauf erhitzt man zum Sieden, wobei der größte Teil des Zinks als Zinkcarbonat ausfällt. Nun fügt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und hierauf Sodalösung bis zur deutlichen Rosafärbung hinzu. So erhält man das Carbonat alkalifrei, was nicht der Fall ist, wenn man die heiße Lösung sofort mit einem Überschuß an Natriumcarbonat fällt. Der so erhaltene Niederschlag wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis das abfließende Waschwasser rotes Lackmuspapier nicht mehr blau färbt, und dann in a *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure, gegebenenfalls unter schwachem Erwärmen, gelöst, indem man ihn vom geschlossenen Filter mit den a *ccm* 0,1 n-Säure (bei viel Zink n-Säure!) quantitativ ins Becherglas zurückspült. Dann gibt man 30 *ccm* neutrales Glycerin und einige Tropfen Methylorange zu und titriert mit b *ccm* 0.1 n- (bezw. n-) Lauge zurück (Farbumschlag orange). Der Zinkgehalt y je *l* Badflüssigkeit

[1]) Für galvanotechnische Zwecke brauchbar dürfte auch die Zinktitration mit Ferrocyankalium in ammoniakalischer Lösung sein, bei Gegenwart von Weinsäure und Eisessig [Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 8. Aufl., S. 1709 (1932)].

[2]) Bei Anwesenheit von Ammonsalzen kann es vorkommen, daß keine Fällung entsteht. In diesem Fall setzt man Kaliumcarbonat zu, bis zur schwach alkalischen Reaktion und kocht bis zum Verschwinden des Ammoniaks [F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 8. Aufl., S. 119 (1919)]. Mit Kaliumcarbonat kann man rascher und alkalifrei arbeiten [vergl. Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 8. Aufl., S. 1124 (1932)].

ergibt sich dann, bei Anwendung von 10 *ccm* Badflüssigkeit zur Analyse, aus folgender Formel:

$$y = 100.(a—b).0{,}003265 = (a—b).0{,}3265.$$

Es seien auch einige Beleganalysen beigefügt:

Nr.	Angewendet Zink *g*	Gefunden Zink *g*	Fehler *g*	Analytiker	Bemerkungen
1	0,08500	0,08500	± 0,0000	Dr. Wagner	Gravimetrisch zur Kontrolle.
2	0,08500	0,08518	+ 0,00018	Dr. Wagner	Volumetrisch, wie oben beschrieben.
3	0,08500	0,08453	— 0,00047	Blöthner, Middeldorf	Im Filtrat vom $ZnCO_3$ wurde eine Spur Zn nachgewiesen.
4	0,08500	0,08489	— 0,00011	Sprenger, Gropengießer	—
5	0,02833	0,02896	+ 0,00063	Möller, Borgmann	—
6	0,05667	0,05615	— 0,00052	Blöthner, Middeldorf	—

Auch das Cadmium kann nach diesem Verfahren quantitativ ermittelt werden. Zunächst ergibt sich allerdings eine Schwierigkeit bei der Ausfällung des Cadmiumcarbonats. Verfährt man so, wie beim Zink beschrieben, dann erhält man es nie alkalifrei. Dagegen werden die Resultate brauchbar, wenn das Carbonat kalt gefällt wird. Im einzelnen verfährt man wie folgt:

10 *ccm* Bad (cyankalische Bäder sind zwecks Zerstörung der Cyankomplexe mit Schwefelsäure abzurauchen!) versetzt man kalt mit einigen

Beleganalysen:

Nr.	Angewendet Cd *g*	Gefunden Cd *g*	Fehler *g*	Analytiker	Bemerkungen
1	0,03569	0,03560	— 0,00010	Dr. Wagner	Gravimetrisch (elektrolytisch).
2	0,03569	0,03520	— 0,00049	Dr. Wagner	Gravimetrisch als Oxyd.
3	0,03569	0,03536	— 0,00033	Sprenger	Titrimetrisch.
4	0,03569	0,03479	— 0,00090	Gropengießer	„
5	0,03569	0,03592	+ 0,00023	Borgmann	„
6	0,03569	0,03592	+ 0,00023	Möller	„
		Im Mittel:	— 0,00023		

Tropfen Phenolphthalein und Natriumcarbonatlösung[1]) bis zur deutlichen Rötung und rührt kräftig um. Dann läßt man absitzen, filtriert und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Der weitere Verlauf ist analog der oben beschriebenen Zinkbestimmung. Der Cadmiumgehalt z je l Badflüssigkeit beträgt:

$$z = 100 \cdot (a-b) \cdot 0{,}00562 = (a-b) \cdot 0{,}562\ g.$$

Über die mikrochemische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten.

Von

Wilhelm Reich-Rohrwig.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 29. September 1933.]

Unter den verschiedenen quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten der Kohlensäure in Carbonaten liefert die von Fresenius-Classen ausgearbeitete Methode, welche die Kohlensäure aus der Substanz durch Säure in Freiheit setzt und in gewogenen Absorptionsapparaten auffängt, sehr genaue und einwandfreie Resultate. Zur Erreichung derselben sind jedoch recht beträchtliche Substanzmengen erforderlich, und man muß gelegentlich bei Stoffen mit kleinem Kohlendioxydgehalt Einwagen bis zu 20 g für eine Bestimmung anwenden.

Häufig stehen für die Analyse nur geringe Substanzmengen zur Verfügung, sei es, daß die Untersuchung kleiner Krystallindividuen wichtig erscheint, sei es, daß die Analyse einzelner Schichten eines Minerals oder sonstigen Produkts getrennt erfolgen soll; derartige Aufgaben lassen sich nur durch Anwendung genauer, quantitativer Mikromethoden lösen, und deshalb war die Ausarbeitung einer, selbst bei kleinen Substanzmengen zu sicheren Resultaten führenden Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten nach Mikromethoden wünschenswert[2]).

I. Allgemeines.

Während der Apparat zur Entwicklung der Kohlensäure nach Fresenius-Classen durch entsprechende Verkleinerung und möglichste Vereinfachung den Erfordernissen der Mikroanalyse angepaßt wurde, dienten als Grundlagen für die Absorption der entwickelten Kohlensäure die bei der organischen Mikroelementaranalyse gemachten Erfahrungen.

Ein Vergleich der Bestimmung der Kohlensäure eines Carbonats mit der des Kohlenstoffs einer organischen Substanz zeigt deutlich die

[1]) Auch mit Kaliumcarbonat dürften sich gute Resultate erzielen lassen; vergl. S. 313, Anm. 2.

[2]) Eine maßanalytische Kohlensäurebestimmung beschreiben E. Dittler und H. Hueber, Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 17 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 1 (1933).

Notwendigkeit des besonders genauen Erfassens und exakten Wägens der Kohlensäure: in der organischen Elementaranalyse liefert der Kohlenstoff durch Verbrennung zu Kohlensäure eine ungefähr $3\frac{1}{2}$fache Auswage, während die aus dem Carbonat freigemachte Kohlensäure als solche bestimmt und in Rechnung gesetzt werden muß; außerdem ist der Kohlenstoffgehalt einer organischen Substanz meist doppelt so groß wie der Kohlendioxydgehalt eines Carbonats, das stets weniger als etwa 50% CO_2 enthält, weshalb zur Erzielung analoger Auswagen ungefähr die 7fache Menge eines Carbonats eingewogen werden müßte.

Aus diesen Gründen mußte bei der Mikrokohlensäurebestimmung in Mineralen einer Reihe von Faktoren besondere Beachtung geschenkt werden, die bei der organischen Mikroelementaranalyse nicht ebenso stark ins Gewicht fallen und deshalb bisher nicht immer die notwendige Berücksichtigung gefunden haben.

Verschließbare Absorptionsapparate haben infolge Ausschaltung einer Reihe von Fehlermöglichkeiten[1]) große Vorteile; besonders zuverlässig und einfach in der Bedienung sind die von A. Friedrich[2]) geschaffenen; dieselben wurden zu den Versuchen angewendet.

Die Verwendung von Natronasbest und Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel wurde erst durch den Gebrauch verschließbarer Absorptionsröhren ermöglicht; diese Füllung bietet folgende Vorteile:

Eine wesentliche Verkleinerung des ungefähr 5 *ccm* fassenden Friedrichschen Absorptionsrohres auf 1 *ccm* Inhalt konnte erfolgen, da einerseits Natronasbest (Askarit), mit Natronkalk verglichen, die 5—10fache Menge Kohlensäure zu binden vermag und andererseits die Entwässerung eines Gasstromes schon durch Anwendung geringer Mengen Phosphorpentoxyd vollständig gelingt. Derartig kleine Absorptionsgefäße, die aus Jenaglas angefertigt sind, zeigen infolge ihrer kleinen Oberfläche große Gewichtskonstanz; es ist auch die Genauigkeit der Wägung auf der Mikrowaage infolge des ungefähr nur die Hälfte betragenden Gewichts eine größere.

Durch elektrische Einflüsse bedingte Störungen der Gewichtskonstanz von Absorptionsgefäßen, die durch die vor der Wägung erfolgte Reinigung der Gefäßoberfläche verursacht sein können, lassen sich nach einem Vorschlag F. Emichs durch Einlegen eines Stücks Uranpechblende in die Waage ausschalten.

---

[1]) M. Boëtius, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 58, 65 (1932).

[2]) Mikrochemie **10**, 329 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 64 (1932). A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

Alles in allem muß man eine Wägegenauigkeit und Gewichtskonstanz von 5—10 γ erzielen, was bei Berücksichtigung der soeben geschilderten Verbesserungen ohne weiteres möglich ist; damit gewinnt die Bestimmung, selbst bei Einwagen von nur 10 *mg*, eine Genauigkeit von 0,05—0,1% und erreicht damit die der Makrokohlensäurebestimmung.

II. Beschreibung des Apparats.

Der zur mikrochemischen Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten dienende Apparat[1]) ist in Abb. 39 abgebildet. Wie aus der Zeichnung

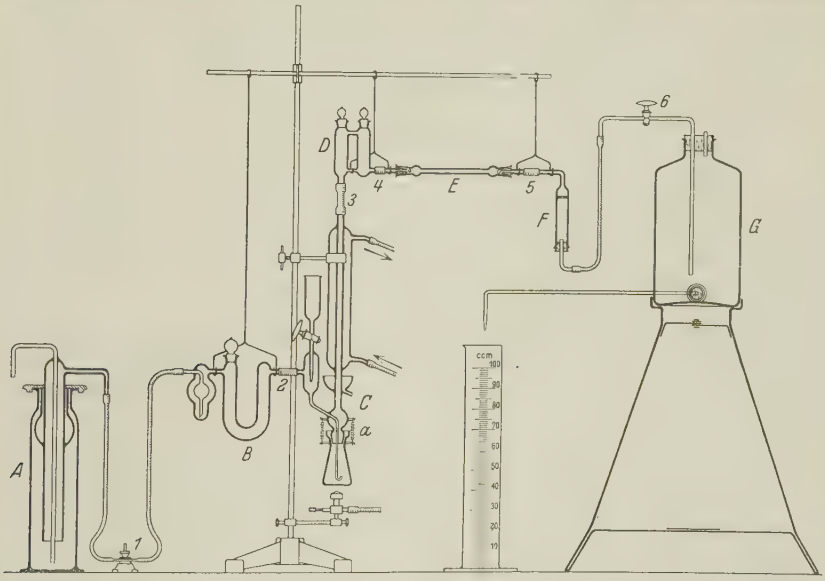


Abb. 39.

hervorgeht, besteht derselbe aus einem Zersetzungsgefäß mit Rückflußkühler C, dem ein Druckregler A und ein U-Rohr mit Blasenzähler B vorgeschaltet sind. An den Kühler ist das Reinigungs- und Trockensystem D angeschlossen, an welches das Absorptionsrohr E angefügt ist; dahinter befindet sich ein Schutzrohr F, das mit der Mariotteschen Flasche G verbunden ist.

Der zur Durchführung der Bestimmung benötigte Luftstrom wird einer Druckluftleitung oder einem Gasometer entnommen und in einem dem Apparat vorgeschalteten Druckregler A auf den gewünschten geringen Überdruck reduziert; gleichzeitig sorgt die Mariottesche Flasche[2]) G für einen kleinen Unterdruck am Ende des Apparats und deren abfließendes Wasser ermöglicht auch die Feststellung der in demselben vorhandenen Strömungsgeschwindigkeit sowie der durchgegangenen Luftmenge. Letztere läßt sich

[1]) Derselbe wurde von der Firma Paul Haack, Wien IX, Garelligasse 4, hergestellt.

[2]) Die Art der Anwendung derselben ist in F. Pregls Lehrbuch „Die quantitative organische Mikroanalyse" S. 42 (1917) genau gegeben.

sowohl durch den Präzisionsquetschhahn 1, als auch durch entsprechendes Verstellen des Schenkelrohres der Mariotteschen Flasche regulieren. Der mit verdünnter Lauge beschickte Druckregler A, sowie das U-Rohr mit Blasenzähler B, das mit Natronasbest, bezw. 50%iger Kalilauge beschickt ist, dienen zur vollständigen Befreiung des Luftstromes von Kohlensäure. Der Kohlensäure-Entwicklungsapparat C ist im Prinzip dem der Makroanalyse nachgebildet und aus Jenaglas verfertigt; der mittels Schliffs a am Kühler befestigte Zersetzungskolben hat einen Rauminhalt von ungefähr 7 *ccm*. An den Kühler schließt das Reinigungs- und Trockensystem D an, welches aus zwei Rohren verschiedener Größe besteht; das erste größere dient zur Entfernung von allenfalls vorhandenem Schwefelwasserstoff durch ein Kupfersulfat-Bimssteingemisch durch Eindampfen von Bimssteinmehl in einer gesättigten Kupfersulfatlösung und Trocknen des Rückstandes bei 150° hergestellt — das zweite, kleinere zur Aufnahme der Phosphorpentoxyd-Bimssteinmischung, deren Herstellung im nächsten Abschnitt beschrieben ist. Das verschließbare Absorptionsrohr E, welches mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd beschickt ist, wird bei 4 und 5 in den Apparat eingefügt; ein Phosphorpentoxyd-Schutzrohr F steht mittels längeren Schlauches über den Hahn 6 mit der Mariotteschen Flasche G in Verbindung, welche den Abschluß der Apparatur bildet. Alle Schlauchverbindungen, die zwischen B und F liegen, bestehen aus Stücken eines nach den Angaben von F. Pregl[1]) imprägnierten Vakuumschlauches.

Abb. 40.

Die Einwage der Substanz erfolgt in dem in Abb. 40 in natürlicher Größe abgebildeten Schälchen aus Jenaglas mittels eines kleinen Metallspatels, den man sich durch Aushämmern eines Platin- oder auch sonstigen geeigneten Metalldrahtes leicht selbst herstellen kann.

III. Absorptionsgefäße und ihre Füllung.

Wie früher bemerkt, erwies sich als geeignetstes Absorptionsgefäß ein durch Schliffstopfen verschließbares Absorptionsrohr nach A. Friedrich; die Abmessungen dieses Absorptionsrohres konnten aber für die vorliegende Aufgabe bei Anwendung einer aus Natronasbest und Phosphorpentoxyd bestehenden Füllung wesentlich herabgesetzt werden, so daß der nutzbare Raum desselben nur ungefähr 1 *ccm* beträgt.

Die Abmessung derartiger Absorptionsgefäße, die unter Berücksichtigung der Erfahrungen von M. Boëtius[2]) aus Jenaglas hergestellt sind, betragen: Gesamtlänge 13 *cm*, nutzbarer Raum 4 *cm* Länge, lichte Weite 0,5—0,6 *cm*, Rauminhalt ungefähr 1 *ccm*.

Für die Absorption der Kohlensäure und des dabei entstehenden Wassers kommen hauptsächlich Natronkalk und Natronasbest (Askarit), bezw. Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd in Betracht; diese Absorptions- und Trockenmittel wurden in verschiedenen Kombinationen als Füllung des Absorptionsrohres durchprobiert; der Kürze halber seien hier nur die Ergebnisse der Versuche angeführt.

Verwendet man zur Füllung des Absorptionsrohres angefeuchteten Natronkalk und Chlorcalcium, so besteht die Gefahr einer fälschlichen Ge-

[1]) Die quantitative organische Mikroanalyse, S. 43 ff. (1917).
[2]) a. a. O.

wichtsabnahme desselben; das angewendete Chlorcalcium ist anfänglich dem im vorgeschalteten Trockensystem verwendeten gleichwertig; durch Bezug von Feuchtigkeit aus der voranliegenden Natronkalkschichte kann es jedoch bald, ungleichwertig geworden, den bei der Bestimmung durchgehenden Luftstrom mit einer größeren Feuchtigkeit entlassen, als er eingetreten ist.

Ein mit Natronasbest und Chlorcalcium beschicktes Absorptionsrohr weist bei Leerbestimmungen ständige Gewichtszunahmen auf, die dadurch zu erklären sind, daß feuchter Luft durch Natronasbest mehr Wasser entzogen wird als durch Chlorcalcium.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Natronkalk und Phosphorpentoxyd zur Füllung des Absorptionsrohres; obwohl dieselbe sicherlich nicht ungeeignet ist, wurde sie nicht näher geprüft, da sie, verglichen mit einer Natronasbest-Phosphorpentoxydfüllung, infolge des bedeutend geringeren Kohlensäure-Bindungsvermögens des Natronkalks gegenüber Natronasbest keine besonderen Vorteile erwarten ließ.

Ein mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd beschicktes Absorptionsrohr entspricht vollkommen der Forderung exakter Absorption von Wasser und Kohlensäure auf gedrängtem Raum; Natronasbest zeigt ein 5—10mal so großes Kohlensäure-Bindungsvermögen wie die gleiche Menge Natronkalk; da die verbrauchten Teile des Natronasbests eine deutliche Farbänderung gegen Weiß zeigen, läßt sich dadurch im Absorptionsrohr das allmähliche Fortschreiten der Abnutzung des Reagenses feststellen. Das zur Aufnahme der Feuchtigkeit dienende Gemisch von Phosphorpentoxyd und Bimssteinmehl entfernt, selbst in Schichten von nur 0,5 *cm* Stärke angewendet, die Feuchtigkeit vollständig; der verbrauchte Anteil an Phosphorpentoxyd läßt sich an dessen Zerfließen leicht erkennen.

Eine Versuchsreihe diene als Beleg für die lange Verwendbarkeit eines Absorptionsrohres, dessen 1 *ccm* fassender Innenraum in unten angegebener Weise mit Natronasbest (0,6—0,7 *g*) und Phosphorpentoxydmischung beschickt war; in demselben wurden 15 Kohlensäurebestimmungen durchgeführt und dabei annähernd Zweidrittel der vorhandenen Natronasbestschicht verbraucht; die Menge der aufgenommenen Kohlensäure betrug 62,7 *mg*; auch die zuletzt gemachten Bestimmungen wiesen keine Fehlresultate infolge mangelhafter Absorption des Kohlendioxyds auf. Die Phosphorpentoxydschicht mußte während dieser Versuchsreihe einmal ausgewechselt werden, da sie sichtlich verbraucht war.

Die Absorptionsrohre, die man vor der Verwendung mit warmer, verdünnter Salzsäure behandelt, werden, nach Ausspülen mit destilliertem Wasser und Alkohol, getrocknet und am besten in folgender Weise gefüllt:

Durch Einbringen von Glaswolle und Festpressen derselben wird zuerst eine Scheidewand von 2—3 *mm* Stärke derartig hergestellt, daß der Innenraum annähernd im Verhältnis 1:3 geteilt ist. Beide Seiten werden nun mit Hilfe kleiner Fülltrichter gefüllt, indem in dem größeren Raum der Natronasbest (Merck, gekörnt) eingebracht und nach Abschluß mit einem Wattebausch und nach erfolgter Reinigung des Schliffs mit dem Glasstopfen verschlossen wird[1]); der kleinere Raum wird durch Einbringen der Phosphorpentoxyd-Bimssteinmischung, die leicht zusammengepreßt wird, gefüllt und in gleicher Weise, wie die andere Seite verschlossen. Die Herstellung des Phosphorpentoxyd-

[1]) Die Herstellung eines geeigneten Schmiermittels und die Art der Anbringung auf den Glasstopfen sind in der Schrift von A. Friedrich, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 31 (1933) genau beschrieben.

Bimssteinfüllmittels erfolgt durch Mischen von gleichen Raumteilen der beiden Substanzen; der fein gepulverte Bimsstein wird durch Auskochen mit Salzsäure (1:1), und gründliches Auswaschen gereinigt und danach geglüht.

IV. Durchführung der Bestimmung.

Die genaue Beschreibung aller bei der Durchführung der Kohlensäurebestimmung erforderlichen Operationen, wie sie im Laufe einer Bestimmung auftreten, ist im folgenden gegeben:

Zu Beginn einer Bestimmung wird die Mikrowaage zwecks Temperaturausgleiches gelüftet, indem sie etwa $^1/_2$ Stunde offensteht; während dieser Zeit wird der Absorptionsapparat durch Abwischen mit einem feuchten Flanell- und trocknen Lederlappen gereinigt und auf 5 Minuten auf das neben der Waage befindliche Drahtgestell gelegt; nach der dabei erfolgten Temperaturangleichung wird durch kurzes Öffnen eines der beiden Schliffhähne ein etwa bestehender Über-, bezw. Unterdruck im Absorptionsgefäß aufgehoben. Jetzt erfolgt die Einwage in das Wägeschälchen; nach Abwägen des letzteren wird die gewünschte Substanzmenge, im allgemeinen zwischen 10 und 20 *mg*, mittels des Metallspatels in das Schälchen gebracht; durch Erfassen desselben am Stiel mit einer Pinzette und wiederholtes hartes Aufsetzen auf die Unterlage entfernt man etwa am Rand des Schälchens verbliebene Reste von Substanz. Nachdem das Schälchen gewogen ist, bringt man es vorsichtig in den Zersetzungskolben, schaltet denselben an den Apparat an, indem der Schliff a mit einem Tropfen Wasser befeuchtet wird. Während der jetzt erfolgenden Wägung des Absorptionsgefäßes und der Nullpunktsbestimmung der Waage leitet man durch den Apparat einen Luftstrom mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 5 *ccm* je Minute. Nach Schließen des an der Mariotteschen Flasche angebrachten Hahnes 6 und Abnehmen des an dem Trockensystem D angeschlossenen Phosphorpentoxydschutzrohres F, wird das gewogene Absorptionsrohr mittels zweier 15 *mm* langer imprägnierter Vakuumschlauchstücke bei 4 und 5 in die Apparatur eingefügt. Mittels des Holzschlüssels werden die Hähne des Absorptionsgefäßes bei 4 und 5 geöffnet. Nun wird der Luftstrom durch Öffnen des Hahnes 6 in Gang gebracht; die Geschwindigkeit des Luftstroms ist früher mittels des Präzisionsquetschhahnes 1 und Senken des Armes der Mariotteschen Flasche eingestellt worden und muß jetzt die gleiche sein. Aus dem Tropftrichter, der inzwischen mit Säure [z. B. 4 *ccm* Salzsäure (1:3)] beschickt wurde, wird durch Öffnen des Hahnes allmählich die Säure zugesetzt, indem währenddessen bei 1 der Luftstrom gedrosselt wird und das aus der Mariotteschen Flasche entströmende Wasser gleiche Geschwindigkeit wie früher anzeigt. Hierauf wird durch Anheizen des unter dem Zersetzungskolben befindlichen Mikrobrenners, die in demselben befindliche Flüssigkeit zum Sieden gebracht und während dieser Zeit die Geschwindigkeit des Luftstromes (beobachtet an der Mariotteschen Flasche) gleich erhalten. Der gebildete Wasserdampf kondensiert sich in dem über dem Zersetzungsgefäß befindlichen Rückflußkühler. Unter ständigem Kochen werden 120 *ccm* Luft, gerechnet vom Augenblick der Beendigung des Säurezusatzes, mit einer Geschwindigkeit von 4—5 *ccm* je Minute durch den Apparat geschickt. In dieser Zeit kann derselbe unbeaufsichtigt bleiben: es erfolgt inzwischen bei Serienbestimmungen die Einwage sowie die Wägung eines anderen Absorptionsgefäßes für eine anschließende Bestimmung. Das Abschalten des Absorptionsrohres geschieht in folgender Reihenfolge: Nach Schließen des Hahnes bei 5 und Abdrehen des Hahnes 6 erfolgt die vorsichtige Entfernung des Phosphorpentoxydschutzrohres bei 5 und erst danach

das Schließen des zweiten Hahnes des Absorptionsrohres bei 4, in welchem inzwischen durch Stauung ein geringfügiger Überdruck entstanden ist, und Abnehmen desselben. Die Reinigung und Entlüftung erfolgt wie vor der Bestimmung beschrieben. Das Absorptionsgefäß wird, nach 10 Minuten Stehen an der Waage, gewogen. Die Gesamtdauer einer derartigen Kohlensäurebestimmung beträgt ungefähr fünfviertel Stunden, durch Aneinanderreihen von Bestimmungen verkürzt sich dieselbe auf 1 Stunde. Der Apparat wird durch gründliches Ausspülen mit destilliertem Wasser durch den Säuretrichter einerseits, durch Abschalten bei 3 und Durchspritzen durch den Kühler andererseits, vor der nächsten Bestimmung gereinigt.

V. Testanalysen.

In nachfolgender Tabelle I sind die nach der ebengegebenen Vorschrift durchgeführten Beleganalysen angeführt[1]).

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Makrobestimmung Mittelwert CO_2 %	Mikrobestimmungen nach der gegebenen Vorschrift: Einwage *mg*	Auswage *mg*	Gehalt CO_2 %	Mittelwert CO_2 %
1	Magnesit	49,50	11,987	5,934	49,50	49,52
2			8,062	3,977	49,33	
3			15,497	7,709	49,74	
4	Kaliumbicarbonat[2])	43,89	17,268	7,585	43,93	43,87[5])
5			19,716	8,609	43,67	
6			18,794	8,274	44,02	
7	Kalkspat	43,87	10,568	4,637	43,88	43,86
8			11,736	5,136	43,76	
9			14,588	6,408	43,93	
10	Spateisenstein . . .	37,70	11,612	4,377	37,69	37,66
11			11,013	4,144	37,63	
12	Siloxinatfarbe grau[3])	23,70	14,462	3,427	23,70	23,67
13			32,063	7,580	23,64	
14	Bleierz[4])	14,89	31,000	4,614	14,87	14,86
15			35,108	5,186	14,77	
16			23,317	3,481	14,93	

[1]) Eine Reihe von Kohlensäurebestimmungen, die in einem dem oben beschriebenen ähnlichen Apparat durchgeführt und in offenen Absorptionsgefäßen nach Pregl gewogen wurden und ebenfalls zu brauchbaren Werten führten, ist der Kürze halber weggelassen, da infolge nicht so großer Gewichtskonstanz der Absorptionsgefäße keine ganz zuverlässigen Resultate erzielt werden konnten.

[2]) Nach eingehenden Untersuchungen von K. O. Schmitt, diese Ztschrft. **70**, 321 (1927), ist Kaliumbicarbonat als Ursubstanz zur Einstellung von Säuren sehr zu empfehlen. Das verwendete Präparat wurde in der dort angeführten Weise umkrystallisiert und titrimetrisch nachgeprüft. Der theoretische Kohlendioxydgehalt von Kaliumbicarbonat beträgt 43,95%.

[3]) Gehalt an Sulfidschwefel 0,7% S.

[4]) Gehalt an Sulfidschwefel 9,2% S.

[5]) Die Bestimmungen 4–7 wurden in einem ungefähr 5 *ccm* fassenden Absorptionsrohr nach Friedrich durchgeführt.

VI. Bestimmung des Kohlensäuregehalts von Morogoroerz-Verwitterungsprodukten.

In den Rahmen der in den letzten Jahren in Entwicklung begriffenen Mineralmikroanalyse[1]) fügt sich die Bestimmung der Kohlensäure an kleinen Substanzmengen als notwendige Ergänzung ein, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht:

Im speziellen Fall sollte der Kohlensäuregehalt gelbgefärbter Verwitterungsprodukte von Morogoroerzen (Pechblenden aus dem ehemaligen Deutsch-Ostafrika) ermittelt werden; da dabei die Frage interessierte, ob der Kohlendioxydgehalt äußerer und innerer Schichten der verwitterten Stücke verschieden sei, wurden solche mittels Fräse schichtenweise abgeschliffen und die einzelnen Schichten getrennt analysiert. Aus einer Anzahl dabei durchgeführter Mikro-Kohlensäurebestimmungen seien die nachfolgenden Beispiele wiedergegeben (Tabelle II), welche zeigen, daß die Methode wohl geeignet ist, selbst geringe Unterschiede im Kohlendioxydgehalt erkennen zu lassen und damit die gestellte Aufgabe befriedigend zu lösen.

Tabelle II.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Einwage *mg*	Auswage *mg*	Gehalt CO_2 %	Mittelwert CO_2 %
1	Morogoroerz MXIII[2]) Äußere Schicht	28,353	2,864	10,10	10,17
2		37,025	3,794	10,24	
3	Morogoroerz MXIII Innere Schicht	40,853	3,987	9,77	9,66
4		28,266	2,697	9,54	
5	Morogoroerz MXIVK	40,154	0,769	1,92	1,99
6		21,976	0,450	2,05	

[1]) A. Benedetti-Pichler und F. Schneider, Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 1 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 133 (1932). Hilde Thurnwald und A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie **9**, 324 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 133 (1932). F. Hecht, Mitt. Inst. Ra.-Forschung Nr. 281, Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Kl., Abt. IIa, **140**, 7. Heft, S. 599 (1931). F. Hecht, Mikrochemie **10**, 45 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141 (1933). H. Hueber, Mineralog.-petrograph. Mitt. **43**, 84 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **94**, 143 (1933). Hilde Thurnwald und A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie **11**, 200 (1932). A. von Endrédy, diese Ztschrft. **89**, 100 (1932). F. Hecht, Mikrochemie **12**, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 142 (1933). F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1932). H. Alber und C. Benedicks, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **11** A, Nr. 6, 1 (1933). F. Hecht, Americ. Journ. Science (im Druck befindlich) (1933).

[2]) Siehe F. Hecht, Mitt. Inst. Ra.-Forschung, a. a. O.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist eine Verschiedenheit im Kohlensäuregehalt der beiden getrennt untersuchten Teile des gleichen Verwitterungsstücks festzustellen, indem die äußere Schicht um 0,5% CO_2 im Mittel mehr enthält als die innere, und diese Tatsache steht mit der Annahme einer von außen erfolgenden Verwitterung in gutem Einklang; trotz großer Ähnlichkeit der Farbe mit dem ersten zeigt das zweite Produkt einen bedeutend geringeren Kohlendioxydgehalt.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine gravimetrische Mikromethode zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten ausgearbeitet, die auf dem Prinzip der Fresenius-Classenschen Kohlensäurebestimmung beruht. Der dazu verwendete Apparat zeigt ihr gegenüber gewisse Vereinfachungen; die Füllung mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd ermöglichte eine bedeutende Verkleinerung des Absorptionsrohres, wodurch eine besonders große Wägegenauigkeit erzielt werden konnte; diese Verbesserungen, die über den Rahmen einer einfachen Übertragung der Makromethode auf Mikrozwecke hinausgingen, ermöglichten überhaupt erst die Durchführung mit den in der Arbeit ersichtlichen kleinen Substanzmengen.

Die beschriebene Methode, die sich zur genauen Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, auch bei Anwesenheit von Sulfiden eignet, zeigt neben dem Vorteil schneller Durchführbarkeit, die bei Serienbestimmungen besonders zur Geltung kommt, die gleiche Genauigkeit wie die Makrobestimmung, was aus den an verschiedenen Substanzen durchgeführten Testbestimmungen hervorgeht.

Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen II[1].

Von

Edwin Eegriwe.

[Eingegangen am 18. September 1933.]

Glycerinsäure.

Erwärmt man einen Tropfen wäßriger Glycerinsäurelösung mit einigen *ccm* konz. Schwefelsäure, welche etwas Naphthoresorcin aufgelöst enthält, so tritt eine blaue Färbung auf. Diese Reaktion kann zum Nachweis von Glycerinsäure verwendet werden. Die Mehrzahl anderer Oxysäuren zeigt mit diesem Reagens keine Eigenreaktion. Untersucht wurden die Säuren: Glykol-, Milch-, α-Oxybutter-, β-Oxybutter-, Erythron-, Glukon-, Glyoxyl-, Brenztrauben-, Lävulin-, Äpfel-, Zucker-, Citronen-, Mesoxal-, Dioxyweinsäure. Tartronsäure und China-

[1]) Erste Mitteilung: diese Ztschrft. **89**, 121 (1932).

säure geben eine grünliche Färbung, Glukuronsäure—Gelbfärbung mit grünlicher Fluorescenz, Weinsäure — grüne bis blaugrüne Färbung, Äpfelsäure—Gelbfärbung und blaue Fluorescenz.

Ausführung des Nachweises.

Als Reagens dient eine Auflösung von 0,01 *g* Naphthoresorcin in 100 *ccm* 96%iger Schwefelsäure. Zu einem Tropfen der zu prüfenden Lösung gibt man einige *ccm* Reagens und erwärmt im Wasserbad bei 90° C 30 bis 50 Minuten lang. Mit 0,05 *mg* Glycerinsäure in einem Tropfen Lösung und 2 *ccm* Reagens erhält man eine dunkelblaue Färbung. Mit 0,01 *mg* Glycerinsäure und 0,75 *ccm* Reagens — noch hellblaue Färbung. Grenzkonzentration: 1:5000.

Milchsäure.

Zum Nachweis von Milchsäure können die nachstehenden zwei Reaktionen, welche auf Bildung von Acetaldehyd und Kondensation des letzteren mit den Phenolen zurückzuführen sind, gelegentliche Verwendung finden. Im Vergleich mit anderen bisher bekannten, nichtspezifischen Nachweisreaktionen der Milchsäure zeichnen sie sich durch eine größere Empfindlichkeit aus.

Die Farbreaktion mit p-Oxydiphenyl.

Wird der aus Milchsäure entstehende Aldehyd mit p-Oxydiphenyl in Reaktion gebracht, so erhält man eine hellviolette bis intensiv violettrote Färbung. Formaldehyd, p-Formaldehyd geben mit diesem Reagens eine bläulichgrüne Färbung. Acetaldehyd, Metaldehyd, Paraldehyd, Aldol geben die violettrote Färbung. Höhere Homologe der Aldehydreihe: Propylaldehyd — Violettrotfärbung, Butyraldehyd — Rotfärbung, Heptylaldehyd — Orangefärbung. Die gleiche Reaktion wie Milchsäure kann demnach als nächste homologe Säure auch α-n-Oxybuttersäure geben. Eine ähnliche Färbung zeigt auch Brenztraubensäure.

Ausführung des Nachweises.

In ein trockenes Reagensglas gibt man 1 Tropfen (0,05 *ccm*) der zu prüfenden Lösung, darauf 1 *ccm* 96%ige Schwefelsäure, erwärmt im Wasserbad (Becherglas auf Ostwald-Öfchen) von 85° C 2 Minuten lang, kühlt in fließendem Wasser unter dem Wasserhahn ab (auf etwa 28° C), gibt festes p-Oxydiphenyl zu, schwenkt zur Verteilung des Reagenses in der Flüssigkeit einige Male um und läßt 10—30 Minuten stehen. Die Färbungen treten allmählich auf, mit der Zeit an Stärke zunehmend. Mit einem Tropfen Lösung, enthaltend 0,01 *mg* Milchsäure, tritt nach Zugabe des Reagenses Färbung in 1 Minute auf, wenn, wie oben angegeben, verfahren wird; in 20 Minuten — rötliche Violettfärbung, nach längerem Stehen — violettrot. Mit 0,001 *mg* Milchsäure — erstes Auftreten der Färbung in etwa 6 Minuten, in 20 Minuten — schwach hellviolett, in 30 Minuten — hellviolett. Noch nachweisbar sind 0,0005 *mg* Milchsäure.

Die ersten Anzeichen von Färbung sind hierbei bemerkbar in etwa 20 Minuten, in 30 Minuten — schwache hellviolettrosa Färbung. Grenzkonzentration 1:100000.

Die Fluorescenzreaktion mit o-Oxydiphenyl.

Die Reaktion basiert auf einer Fluorescenzerscheinung, welche bei der Kondensation von Aldehyd und dem Phenol zustandekommt.

Es reagieren von Aldehyden mit diesem Reagens: Formaldehyd, p-Formaldehyd — unter Auftreten einer Violettfärbung, Acetaldehyd, Metaldehyd, Paraldehyd, Aldol und die nächsten höheren Homologen der Aldehydreihe — unter Auftreten einer bläulichen Fluorescenz. Isobutylaldehyd zeigt grüne Fluorescenz. Brenztraubensäure (entsprechend wie Milchsäure behandelt) zeigt hier keine Reaktion.

Ausführung des Nachweises.

In ein trockenes Reagensglas gibt man 1 Tropfen (0,05 *ccm*) der auf Milchsäure zu prüfenden Lösung, ein Kryställchen o-Oxydiphenyl und 96%ige Schwefelsäure, erwärmt im Wasserbad bei 85° C 2 Minuten lang und beobachtet das Eintreten der Reaktion, indem man das Reagensglas gegen schwarzes Papier hält. 1 Tropfen Lösung zeigt mit 0,01 *mg* Milchsäure bei Anwendung von 1 *ccm* Schwefelsäure nach 2 Minuten langem Erwärmen sofort die bläuliche Fluorescenz. Letztere konnte noch beobachtet werden mit 0,001 *mg* Milchsäure unter Anwendung von 0,5 *ccm* Schwefelsäure. Grenzkonzentration 1:50000.

Brenztraubensäure.

Die vorausgehend beschriebenen Reaktionen der Milchsäure können auch zum Nachweis von Brenztraubensäure Verwendung finden. Wie bekannt, findet bei Behandlung dieser Säure mit nascierendem Wasserstoff Bildung von Milchsäure statt. Die Reduktion wird am besten mit Magnesium in schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Entsprechend dem bei der Milchsäure Gesagten käme eine ähnliche Reaktion, wie der Brenztraubensäure, den nächsten höheren Homologen α-Ketonsäuren, z. B. der α-Ketobuttersäure usw. zu.

Ausführung des Nachweises mit o-Oxydiphenyl.

In ein trockenes Reagensglas gibt man 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung, dann etwas Magnesiumpulver hinzu und läßt an der Wandung des Reagensglases entlang einen kleinen Tropfen konz. Schwefelsäure zufließen. Nach Auflösung des Magnesiums gibt man ein Kryställchen Reagens und 96%ige Schwefelsäure hinzu[1]), erwärmt 2 Minuten lang im Wasserbad bei 85° C und beobachtet das Eintreten der Reaktion.

[1]) Eine etwa auftretende Orangegelbfärbung kann von noch unreduzierter Brenztraubensäure herrühren, welche mit o-Oxydiphenyl eine derartige Färbung gibt. Zwecks Vermeidung dieser Färbung, durch welche die Empfindlichkeit des Nachweises herabgesetzt wird, wiederholt man den Versuch mit einer neuen, vollständiger reduzierten Probe.

Mit 0,1 *mg* Brenztraubensäure ist bei Anwendung von 1 *ccm* Schwefelsäure nach 2 Minuten langem Erwärmen die bläuliche Fluorescenz sofort feststellbar. Mit 0,01 *mg* Brenztraubensäure und 0,5 *ccm* Schwefelsäure desgleichen. Eine eben noch bemerkbare Fluorescenz konnte noch mit 0,003 *mg* Brenztraubensäure (und 0,5 *ccm* Schwefelsäure) erhalten werden. Grenzkonzentration 1:16666.

Nachweis mit p-Oxydiphenyl.

Die Reduktion wird in gleicher Weise wie vorhin vorgenommen; der weitere Nachweis wird, wie bei der Milchsäure beschrieben, ausgeführt.

Ein Tropfen Lösung, enthaltend 0,0005 *mg* Brenztraubensäure, der Reduktion unterworfen, nach Zusatz von 1 *ccm* konz. Schwefelsäure 2 Minuten bei 85° erhitzt und abgekühlt, zeigte in 30 Minuten nach Zugabe des Reagenses noch eine geringe Violettfärbung. Grenzkonzentration 1:100000.

Weinsäure.

Erwärmt man im Wasserbad eine kleine Menge Weinsäure mit konz. Schwefelsäure, welche β-β_1-Dinaphthol gelöst enthält, so erhält man eine Fluorescenzreaktion, die für Weinsäure charakteristisch ist und zum Nachweis dieser Säure verwendet werden kann. Es entsteht eine grüne Fluorescenz.

Von anderen Säuren werden folgende Färbungen erhalten. Glykolsäure und Glyoxylsäure — rötlichbraun bis braun, Glycerinsäure — grau, Mesoxalsäure — grünlichgrau bis grau, Glukonsäure und Glukuronsäure — grün bis blaugrün, Dioxyweinsäure — olivgrünlich bis grünlich, Tartronsäure — grünlich, Äpfelsäure — Grünfärbung und Auftreten einer bräunlichen Fluorescenz. Die folgenden Säuren gaben keine Reaktionen: Milch-, α-Oxybutter-, β-Oxybutter-, Erythron-, Brenztrauben-, Lävulin-, Oxal-, Zucker-, Citronen-, Salicyl-, m-Oxybenzoe-, p-Oxybenzoe-, Protocatechu-, Gallus-, α-, β- und γ-Resorcyl-, Pyrogallolcarbon-, China-, Zimtsäure. Desgleichen reagieren nicht — Formaldehyd und Kohlenhydrate.

Ausführung des Nachweises.

Das Reagens kann in Gegenwart nicht zu kleiner Mengen Weinsäure in fester Form verwendet werden. Bei geringeren Weinsäuremengen geht man von einer frisch hergestellten Lösung von 0,05 *g* β-β_1-Dinaphthol in 100 *ccm* 96%iger Schwefelsäure aus. Zur festen Substanz oder zu einem Tropfen (0,05 *ccm*) der Lösung, welche auf die Anwesenheit von Weinsäure geprüft werden soll, gibt man etwas festes Reagens oder einige *ccm* der Reagenslösung zu, erwärmt im Wasserbad (Becherglas auf Ostwald-Öfchen) bei 85° C etwa eine halbe Stunde lang bis zum Eintreten der Reaktion. Dieselbe entwickelt sich allmählich, sich mit der Zeit während des Erwärmens und auch beim Stehen nach dem

Abkühlen verstärkend. Die Reagenslösung selbst ist gelblich bis bräunlichgelb gefärbt und weist, frisch hergestellt, eine geringe violette Fluorescenz auf, welch letztere bereits nach eintägigem Stehen, sowie beim Erwärmen an Stärke zunimmt. In Anwesenheit von Weinsäure tritt, je nach deren Menge, bei Ausführung der Reaktion die violette Eigenfluorescenz des Reagenses entweder teilweise oder gänzlich zurück, und es tritt eine weniger oder stärker leuchtende grüne Fluorescenz auf.

Ein Tropfen Lösung, enthaltend 1 *mg* Weinsäure, gibt die grüne Fluorescenz in etwa 10 Minuten. In der gleichen Zeit tritt die Reaktion mit 0,1 *mg* Weinsäure und 2 *ccm* Reagenslösung ein. Es lassen sich noch 0,01 *mg* Weinsäure nachweisen, wenn 1 Tropfen (0,05 *ccm*) der zu prüfenden Lösung mit 1,25 *ccm* Reagenslösung 20—30 Minuten erwärmt wird, es tritt dann noch eine geringe grüne Fluorescenz auf. Die Reaktion läßt sich am besten beobachten, wenn man sich eines schwarzen Papieres als Unterlage bedient. Grenzkonzentration 1:5000.

Nachweis in Gegenwart anderer Säuren.

Geprüft wurde der Nachweis neben Oxalsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Zimtsäure. Oxalsäure und Bernsteinsäure stören den Nachweis nicht. Für die übrigen Säuren wurde festgestellt, neben welchen Säuremengen 0,05 *mg* Weinsäure noch nachweisbar waren. Eine solche Weinsäuremenge konnte noch nachgewiesen werden neben der 1000fachen Menge Citronensäure, der 150fachen Menge Zimtsäure und der 10fachen Menge Äpfelsäure. Zimtsäure stört durch ihre Gelbfärbung mit Schwefelsäure und Äpfelsäure durch ihre früher erwähnte Eigenreaktion, durch welche die grüne Fluorescenz verdeckt wird.

Einige Versuche zeigten, daß mit 0,05 *mg* Weinsäure die Reaktion noch positiv verlief neben der 500fachen Menge Fluorwasserstoffsäure, wenn letztere in Form ihres reinen Calciumsalzes verwendet wurde.

Riga, Universität, Analytischss Laboratorium.

Zur Methodik der Chlorveraschung.

Von

Joseph Erdös und Béla Groák.

Mitteilung aus dem Laboratorium der III. med. Universitätsklinik in Budapest.

[Eingegangen am 28. September 1933.]

Eine der meistverwendeten Methoden zur Zerstörung der organischen Substanzen ist die von R. Fresenius und L. v. Babo[1]). Sie beruht auf der oxydierenden Wirkung von Chlor „in statu nascendi". Das Ver-

[1]) Ann. der Chem. 49, 287 (1844).

fahren ist äußerst zuverlässig und verhältnismäßig einfach ausführbar, nur Fette und Wachse werden nicht zerstört.

Der Methode und ihren zahlreichen Abänderungen haften aber zwei nennenswerte Nachteile an.

1. Das Chlor wird aus Salzsäure und Kaliumchlorat entwickelt. Verwendet man letzteres in fester Form, so darf man es wegen der Explosionsgefahr nur in kleinen Dosen zusetzen, was eine ständige Überwachung bedingt; verwendet man aber das Salz in wäßriger Lösung, so muß man wegen der geringen Löslichkeit desselben mit ziemlich großen Flüssigkeitsmengen arbeiten. Beim Eindampfen der Lösung können ebenfalls durch auskrystallisierendes Kaliumchlorat Explosionen auftreten.

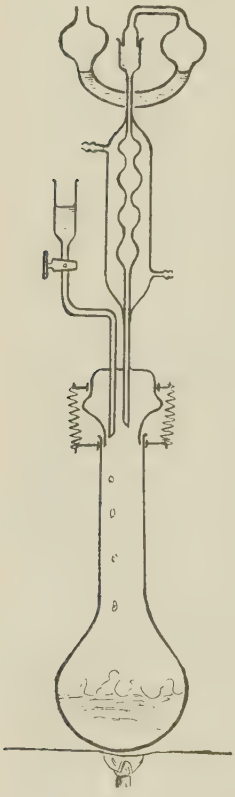


Abb. 41.

2. Da bei den meisten Ausführungsformen die Behandlung der zu untersuchenden Stoffe in offenen Porzellanschalen erfolgt, so entweicht ein beträchtlicher Teil des Chlors, was Geruchsbelästigung und Gesundheitsstörungen verursacht und wegen der Chlorverflüchtigung eine geringe Bildung von Hypochlorit und eine geringere Oxydationswirkung zur Folge hat.

Wir behandeln deshalb die Substanz in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorat (das viel stärker löslich ist als das Kaliumsalz, so daß eine viel geringere Flüssigkeitsmenge erforderlich ist).

Der von uns benutzte Apparat ist in Abb. 41 dargestellt. Zum Zurückhalten etwa entweichenden Chlors ist an das obere Ende des Rückflußkühlers ein 2-Kugelrohr mit Natronlauge angefügt. Bei entsprechender Größe der Kugeln ist ein Zurücksaugen der Lauge in den Zersetzungskolben ausgeschlossen.

Die Arbeitsweise, wie wir sie in der letzten Zeit oft ausgeführt haben, soll an einem Beispiel gezeigt werden.

Stuhlveraschung zur Bleibestimmung.

Etwa 200 *g* Stuhl werden in einem Becherglas oder einem Kolben abgewogen und mit 250 *ccm* konz. Salzsäure übergossen. Nach 24 Stunden und mehrfachem Umrühren wird die gleichmäßig breiige Masse in einen 800 *ccm*-Kjeldahlkolben übergeführt und mit 20—25 *ccm* Salzsäure

nachgespült. Glasstopfen mit Rückflußkühler und Trichter sowie die Röhre mit der Laugenvorlage werden aufgesetzt, der Trichter wird mit konz. $NaClO_3$-Lösung gefüllt. Der Kjeldahlkolben wird, am besten auf dem Wasserbad, erhitzt. Die Chloratlösung wird zu Beginn *ccm*-weise zugesetzt (Achtung! schäumt!), später mehrere Stunden lang tropfenweise zufließen gelassen. Der Apparat bleibt auch über Nacht auf dem Wasserbad. Am nächsten Tag wird wieder mehrfach Chloratlösung zugesetzt. In 48 Stunden ist die Veraschung meistens beendet, und man hat eine wasserklare grüngelbe Flüssigkeit. Die verwendete Menge Chloratlösung beträgt 150—200 *ccm*. Nun wird der Kühler abgenommen und das Chlor durch Kochen vertrieben. Man erhält so eine fast farblose Flüssigkeit, welche beim Abkühlen meist etwas Fett ausscheidet. Nach dem Filtrieren kann die Bleifällung vorgenommen werden.

Die Methode ist auch zu Serienuntersuchungen sehr geeignet. Eine Reihe von Apparaten kann an einem kleinen Arbeitsplatz untergebracht werden, Handhabung und Überwachung erfordern nur wenig Arbeit.

Budapest, 5. September 1933.

Phosphorbestimmung in titanhaltigem Material.

Von

Gunnar Hørgård.

[Eingegangen am 2. Oktober 1933.]

Die Bestimmung des Phosphors nach der Molybdänmethode wird bekanntlich schon durch die Anwesenheit kleiner Titanmengen wesentlich gestört. Der Fehler läßt sich nur in ungenügender Weise dadurch beseitigen, daß man gleichzeitig ein Material von bekanntem Phosphorgehalt analysiert und demselben eine annähernd ebenso große Titanmenge zufügt wie die in dem Untersuchungsmaterial enthaltene. Da die Entfernung des Titans vor der Bestimmung der Phosphorsäure recht umständlich ist, haben wir den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Phosphorbestimmung in Gegenwart von Titan studiert und dabei eine Methode gefunden, die Phosphorbestimmung auch in Gegenwart solcher Titanmengen auszuführen, wie sie in der Praxis meist vorliegen. Es ergab sich, wie nachstehende Analysen zeigen, daß man durch einen entsprechenden Zusatz von Salpetersäure, bezw. von Ammonnitrat, den schädlichen Einfluß kleiner Titanmengen beseitigen kann.

Wenn anderes nicht angegeben ist, sind alle Analysen mit 100 *ccm* einer Lösung, die 1 *g* $(NH_4)_2HPO_4$ in 5 *l* Wasser enthielt, ausgeführt worden. Jede Probe enthielt demnach 4,7 *mg* Phosphor. Das zugesetzte Titan wurde einer Lösung entnommen, die 0,0011 *g* Ti und 0,1 *ccm* konz. Salpetersäure je *ccm* enthielt. Die angegebenen Mengen Säure wurden in

konzentrierter und die Salze in fester Form zugesetzt. Die Analysen wurden in 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben ausgeführt. Die Analysenlösung wurde auf 60—70° C erhitzt und mit 50 *ccm* Molybdatlösung gefällt.

Nach dem Zusatz der Molybdatlösung wurde 5 Minuten lang stark geschüttelt; nach 2 Stunden wurde filtriert. Kolben und Filter wurden beide 2mal mit 1%iger Salpetersäure behandelt; dann wurde der Kolben 5mal, das Filter 9mal mit 0,5%iger KNO_3-Lösung gewaschen.

Das Filter mit dem Niederschlag wurde in bekannter Weise in den Kolben zurückgebracht und mit Wasser aufgeschüttelt. Dann wurde eine Lösung von NaOH zugesetzt bis zum Verschwinden der gelben Farbe, und nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein-Lösung mit Salpetersäure zurücktitriert.

Die NaOH- und die HNO_3-Lösung waren auf Benzoesäure eingestellt. 1 *ccm* Natronlauge = 1 *ccm* Salpetersäure = 0,0002 *g* P. Die Molybdatlösung wurde auf folgende Weise hergestellt:

Lösung A: 1350 *ccm* konz. Salpetersäure + 2000 *ccm* Wasser.

Lösung B: 400 *g* MoO_3 wurden mit 600 *ccm* Wasser geschüttelt und mit 300 *ccm* 25%igem Ammoniak versetzt. Dann wurde mit 650 *ccm* Wasser verdünnt.

A und B wurden vorsichtig gemischt.

Die Titanlösung wurde auf folgende Weise hergestellt: 2 *g* $Ti_2(SO_4)_3$ wurden in einer Platinschale in etwa 15 *ccm* Flußsäure gelöst; diese wurde mit etwa 15 *ccm* Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Abkühlen wurde in 200 *ccm* Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Es wurde dann filtriert und das Hydroxyd mit Wasser ausgewaschen. Um eine ganz reine Titanlösung zu erhalten, wurde das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak 3mal wiederholt.

Schließlich wurde das Hydroxyd in Wasser und 50 *ccm* konz. Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde auf 500 *ccm* verdünnt. Gravimetrisch und colorimetrisch wurden 0,0011 *g* Ti je *ccm* gefunden.

Um die Abhängigkeit der Ausfällung des Phosphorammoniummolybdats von wechselnden Titanmengen zu bestimmen, wurden folgende sechs Analysen ausgeführt (Tabelle 1). Sämtliche Proben enthielten 10 *g* NH_4NO_3 und 10 *ccm* konz. Salpetersäure.

Tabelle 1.

Mit 10 *g* NH_4NO_3 und 10 *ccm* HNO_3.

Nr. des Versuchs	1	2	3	4	5	6
Zugesetzt Ti *mg*	1,1	2,2	4,4	8,8	17,6	35,2
Gefunden P *mg*	4,7	4,72	4,7	4,66	4,46	3,52

Aus der Tabelle geht hervor, daß, wenn man so viel Salpetersäure und Ammoniumnitrat zusetzt, erst bei einer Titanmenge zwischen 9 und 17 *mg* der Einfluß des Titans merkbar wird. Das ausgefällte Phosphorammoniummolybdat war in allen Proben leicht zu filtrieren; war aber nicht alles ausgefällt, so war das Filtrat gelb gefärbt, am stärksten bei Nr. 6. Die Fällungszeit wurde mit wachsendem Titangehalt verlängert.

Im Filtrat wurde nach und nach mehr Phosphorammoniummolybdat gefällt.

Nach den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe wurde untersucht, ob auch die kleinsten Mengen von Titan einen schädlichen Einfluß hatten. Tabelle 2 zeigt sechs Analysen mit wechselnden Zusätzen von NH_4NO_3 und HNO_3. In sämtlichen Fällen sind 2,2 *mg* Ti zugesetzt.

Tabelle 2.
Mit 2,2 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	7	8	9	10	11	12
Zugesetzt NH_4NO_3 *g* . .	0	2,5	5	0	0	0
Zugesetzt HNO_3 *ccm* . .	10	10	10	5	2,5	1
Gefunden P *mg*	4,7	4,7	4,7	4,7	4,68	4,64

Aus dieser Reihe sieht man, daß bei so kleinem Titangehalt der Zusatz von NH_4NO_3 keine Rolle spielt. Ein sehr kleiner Zusatz von Salpetersäure genügt auch. Die Fällungszeit war bei den drei ersten Proben normal, bei den letzten etwas länger und am längsten bei Nr. 12.

Um zu untersuchen, ob es nicht auch bei einem so hohen Titangehalt wie 35,2 *mg* möglich wäre, alles zu fällen, sind sieben Analysen, ausgeführt worden (Tabelle 3). In sämtlichen Fällen sind 35,2 *mg* Ti zugesetzt.

Tabelle 3.
Mit 35,2 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	13	14	15	16	17	18	19
Zugesetzt NH_4NO_3 *g* . .	10	10	10	15	20	30	25
Zugesetzt HNO_3 *ccm* . .	15	25	35	10	10	10	25
Gefunden P *mg*	4,48	4,58	2,6	3,56	3,88	4,4	4,6

Bei einem so großen Titangehalt ist es also sehr schwer, alles zu fällen. Erst bei sehr großen Zusätzen von HNO_3 und NH_4NO_3 mag es möglich sein. Man sieht auch, daß bei zu großem Zusatz von HNO_3 (Versuchs-Nr. 15) nicht alles gefällt wird. Dann ist auch das Filtrat ganz farblos.

Um zu sehen, ob die Schwierigkeiten bei einem Gehalt von 17,6 *mg* Ti sich überwinden ließen, wurden folgende sechs Analysen durchgeführt (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Mit 17,6 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	20	21	22	23	24	25
Zugesetzt NH_4NO_3 *g* . .	15	20	30	10	10	10
Zugesetzt HNO_3 *ccm* . .	10	10	10	15	25	30
Gefunden P *mg*	4,66	4,64	4,62	4,7	4,72	4,68

Die Fällung war in sämtlichen Fällen normal, und die Reihe zeigt, daß bei zweckmäßigem Zusatz von HNO_3 und NH_4NO_3 aller Phosphor als Phosphorammoniummolybdat gefällt wird.

Aus diesen 25 Analysen ergibt sich folgendes:

1. Die mit der Ausfällung von Phosphorammoniummolybdat verbundenen Schwierigkeiten wachsen mit dem Gehalt an Ti. So ist diese schädliche Wirkung nicht groß bei einem Gehalt von 2,2 *mg* (etwa 0,1% bei 2 *g* Einwage). Dagegen werden die Schwierigkeiten sehr groß bei einem Gehalt von 35,2 *mg*. Bei einem Gehalt von 17,6 *mg* lassen sie sich leicht überwinden.

2. Die Fällung ist von dem Zusatz von HNO_3 stark abhängig. Zu viel HNO_3 darf nicht zugesetzt werden, da dies wieder eine unvollständige Ausfällung bewirkt. Diese Abhängigkeit der Fällung von dem Säurezusatz ist sehr merkwürdig, da die zugesetzte Molybdatlösung viel freie Säure enthält.

3. NH_4NO_3 hat eine deutlich günstige Einwirkung auf die Ausfällung.

4. In Proben, bei denen nach 2 Stunden nicht alles gefällt ist, wird allmählich mehr und mehr gefällt. Die Zeit spielt also eine Rolle, doch dauert es nach meiner Erfahrung unverhältnismäßig lang, bis die letzten *mg* gefällt werden, wenn nach 2 Stunden nicht alles gefällt ist.

Der am häufigsten auftretende Titangehalt in Eisenlegierungen, Erzen und dergl. beträgt 0,5% und weniger. Daher sind die nachfolgenden Analysen mit einem Titangehalt von 11 *mg* (entsprechend 0,55% bei 2 *g* Einwage) ausgeführt worden.

Tabelle 5 zeigt vier Analysen mit Zusatz von 10 *ccm* konz. Salpetersäure, 11 *mg* Ti und wechselnden Mengen von NH_4NO_3. Aus der Tabelle

sieht man, daß etwas NH_4NO_3 anwesend sein muß, ungefähr 5 *g*. Die Fällungszeit war ein wenig verlängert.

Tabelle 5.
Mit 11 *mg* Titan und 10 *ccm* HNO^3.

Nr. des Versuchs	26	27	28	29
Zugesetzt NH_4NO_3 *g* . .	0	10	15	25
Gefunden P *mg*	4,48	4,7	4,7	4,68

Um die kleinste Menge HNO_3 zu bestimmen, die notwendig ist, um allen Phosphor als Phosphorammoniummolybdat ausgefällt zu erhalten, wurden folgende zwei Versuchsreihen ausgeführt. In der ersten (Tabelle 6) sind 10 *g* NH_4NO_3 und 11 *mg* Ti zugesetzt worden. In der zweiten (Tabelle 7) wurde kein NH_4NO_3 zugesetzt.

Tabelle 6.
Mit 11 *mg* Titan und 10 *g* NH_4NO_3.

Nr. des Versuchs	30	31	32	33	34	27	35	36
Zugesetzt HNO_3 *ccm*.	5	6	7	8	9	10	15	25
Gefunden P *mg*	4,62	4,66	4.66	4,66	4,68	4.7	4,7	4,7

Tabelle 7.
Mit 11 *mg* Titan; kein NH_4NO_3.

Nr. des Versuchs	26	37	38
Zugesetzt HNO_3 *ccm* . . .	10	15	20
Gefunden P *mg*	4,48	4,68	4,66

Aus Tabelle 6 sieht man, daß, wenn 10 *g* NH_4NO_3 zugesetzt worden sind, schon ein Zusatz von 6—7 *ccm* HNO_3 genügt.

Aus Tabelle 7 geht hervor, daß ohne NH_4NO_3 ein höherer Zusatz von HNO_3 nötig ist. Die Fällungszeit wird auch sehr lang.

Die Tabellen 6 und 7 zeigen, daß die schädliche Wirkung von 11 *mg* Titan durch einen Zusatz von NH_4NO_3 aufgehoben werden kann. Passend sind 5—10 *g* NH_4NO_3 und 10—15 *ccm* HNO_3. Man hat da ein ziemlich großes Intervall, innerhalb dessen man arbeiten kann. Die erlaubten Grenzen sind 5—30 *ccm* konz. Salpetersäure. Von NH_4NO_3 genügen 5 *g*, mehr schadet nicht.

Das Phosphorammoniummolybdat kann auch, wie bekannt, in salzsaurer Lösung gefällt werden.

Um den Einfluß von Titan in salzsaurer Lösung ohne Zusätze zu untersuchen, wurden folgende sechs Analysen ausgeführt (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Mit 11 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	39	40	41	42	43	44
Zugesetzt HCl *ccm*	2,5	5	10	15	20	30
Gefunden P *mg*	3,04	4,04	4,66	4,66	4,6	Spuren

Die Fällungszeit war am längsten bei den mittleren Säuregehalten. Bei den kleinen Säuregehalten war das Filtrat gelb gefärbt. Bei einem Zusatz von 30 *ccm* HCl, wobei nur Spuren von Phosphorammoniummolybdat gefällt wurden, war das Filtrat ganz farblos. HCl und HNO_3 haben also denselben Einfluß auf die Ausfällung von Phosphorammoniummolybdat, doch ist die ausfällende Wirkung der Salzsäure stärker. Dies gilt auch für die lösende Wirkung dieser Säure bei Anwesenheit größerer Mengen derselben. Die nachfolgenden Analysen (Tabelle 9) zeigen, daß ein Zusatz von NH_4Cl oder NH_4NO_3 die Fällung günstig beeinflußt. In sämtlichen Fällen sind 11 *mg* Titan zugesetzt worden.

Tabelle 9.

Mit 11 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	45	46	47	48
Zugesetzt NH_4NO_3 *g* ..	—	—	10	10
Zugesetzt NH_4Cl *g* ...	10	10	—	—
Zugesetzt HCl *ccm* ...	5	7,5	5	7,5
Gefunden P *mg*	4,62	4,7	4,56	4,68

Man kann also auch in salzsaurer Lösung bei einem Titangehalt von 11 *mg* durch Zusätze von NH_4NO_3 oder NH_4Cl in geeigneten Mengen richtige Phosphoranalysen erhalten, wenn der Säuregehalt groß genug ist (7,5 *ccm* HCl).

Bei der gewöhnlichen Phosphorbestimmungsmethode wird Phosphorammoniummolybdat gefällt ohne anwesende Schwermetalle zu entfernen. Acht Analysen (Tabelle 10) sind ausgeführt worden, um zu sehen, ob die verschiedenen Metalle die Fällung spezifisch beeinflussen, wenn Titan anwesend ist.

Es ist in den Proben so viel von dem in der Tabelle angegebenen Salz zugesetzt worden, daß 2 *g* des Metalls anwesend sind.

Tabelle 10.
Mit 11 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	49	50	51	52	53	54	55	56
Zugesetzt 2 *g* Metall als	$Fe(NO_3)_3$	$Mn(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2$	NaCl	NaCl	$SnCl_4$	$Al(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$
Zugesetzt Säure 5 *ccm*	HCl	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HCl	HNO_3
Gefunden P *mg*	3,84	3,54	3,4	3,9	3,76	0	4,3	4,0

Tabelle 10 zeigt, daß die Salzsäure eine größere ausfällende Wirkung als die Salpetersäure besitzt. Man sieht auch, daß die verschiedenen Metalle eine spezifische Wirkung haben. Ich beabsichtige dies zum Gegenstand einer neuen Arbeit kolloidchemischer Art zu machen. Zinn verhindert die Fällung.

Die Fällungszeit war bei diesen sämtlichen Analysen sehr lang.

Der verhindernde Einfluß des Titans auf die Ausfällung von Phosphorammoniummolybdat wächst mit der Menge an Titan.

Diesem Einfluß des Titans kann, wenn die Menge des Titans nicht zu groß ist, mit Erfolg entgegengewirkt werden 1. durch eine vergrößerte Konzentration von HNO_3 oder HCl, 2. durch einen passenden Zusatz von NH_4NO_3 oder NH_4Cl.

Wenn der Gehalt an Titan zu groß wird, z. B. 35,2 *mg*, lassen sich die Schwierigkeiten auf diese Weise nicht mehr überwinden.

Die am häufigsten auftretenden Titangehalte in verschiedenen Eisenlegierungen usw. sind 0,5%, entsprechend 11 *mg* bei 2 *g* Einwage und weniger.

Mit diesem Gehalt sind weitere Untersuchungen gemacht worden, mit dem Resultat, daß man bei Zusätzen von 10—15 *ccm* HNO_3 oder HCl und 5—10 *g* NH_4NO_3, oder NH_4Cl in einem Volumen von etwa 130 *ccm* richtige Ergebnisse erhält.

Die folgenden acht Analysen sind nach dieser Methode ausgeführt worden. Die sechs ersten sind in 100 *ccm* von der angewendeten Ammonium-Phosphatlösung mit einem Zusatz von Reagenzien, wie in Tabelle 11 angegeben, gemacht. Die zwei letzten sind Standard Nr. 68 Ferro-Manganese von Bureau of Standards New York mit 0,300% P. In allen Fällen sind 11 *mg* Ti zugesetzt worden.

Tabelle 11.

Mit 11 *mg* Titan.

Nr. des Versuchs	57	58	59	60	61	62	63	64
Zugesetzt 2 *g* Metall als	$Mn(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2$	$Fe(NO_3)_3$	$Fe(NO_3)_3$	$Fe(NO_3)_3$	St. 68	St. 68
Zugesetzt HCl *ccm* .	10	—	—	10	—	10	10	—
Zugesetzt HNO_3 *ccm*	—	10	10	—	10	—	—	10
Zugesetzt NH_4Cl *g* .	10	—	10	10	—	—	10	—
Zugesetzt NH_4NO_3 *g*	—	10	—	—	10	10	—	10
Gefunden P *mg*	4,64	4,7	4,68	4,68	4,7	4,7	0,295%	0,294%

Bemerkung zu der Arbeit von C. Mahr, Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung[1]).

Von

G. Spacu und **P. Spacu.**

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 24. Oktober 1933.]

Gelegentlich der Beschreibung seiner indirekten Methode für die Bestimmung des Wismuts, die sich auf die Zersetzung der gefällten Komplexverbindung $[BiBr_6]$ $[Cr(NH_3)_6]$ durch Erhitzen mit Natronlauge und Titration des freiwerdenden Ammoniaks stützt, erwähnt Herr C. Mahr[1]) auf Seite 435, daß diese Komplexverbindung die erste sei, die sich von der bis dahin unbekannten Wismuthexabromwasserstoffsäure $H_3[BiBr_6]$ ableite.

Es ist von Herrn Mahr scheinbar übersehen worden, daß in unserer im Jahre 1932 veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Untersuchung der in Lösung homogenen und heterogenen Komplex-

[1]) Diese Ztschrft. **93**, 433 (1933).

salze IV. Mitteilung[1]) unter zahlreichen von uns neu dargestellten Verbindungen auch die Verbindung $[BiBr_6]\,[Co\,en_2Cl_2]_3$ beschrieben ist, die sich ebenfalls von der Wismuthexabromwasserstoffsäure ableitet.

Die Angabe von C. Mahr ist in diesem Sinne zu berichtigen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir nochmals darauf hinweisen, daß unsere Methode zur Bestimmung des Wismuts als $[BiJ_4]_2\,[Co\,en_3]J$[2]) eine direkte Mikrobestimmung dieses Elementes in kurzer Zeit, auch in Anwesenheit von mäßig konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, erlaubt. Unsere zweite direkte Methode[3]), Wägung als $[BiJ_4]\,[Co\,en_2(SCN)_2]$, die auf einer von uns gefundenen Reaktion (Empfindlichkeit 1 : 150 000) beruht, erlaubt die direkte Makro- und Mikrobestimmung des Wismuts auch in Gegenwart von mäßig konzentrierter Salpetersäure. Wenn auch die dazu verwendeten Reagenzien, wie Äthylendiamin und Kaliumjodid einen höheren Preis haben, wie C. Mahr[4]) in seiner Arbeit erwähnt, besitzen unsere Methoden aber doch den Vorteil, daß man damit eine direkte Makro- und Mikro-Wismutbestimmung in Gegenwart verschiedener Elemente mit großer Genauigkeit ausführen kann.

Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden.

Von

Friedrich L. Hahn.

[Eingegangen am 4. Dezember 1933.]

In einer soeben erschienenen Mitteilung erörtert W. Hiltner[5]) ausführlich die Nachteile der bisher vorgeschlagenen und verwendeten „bimetallischen Elektrodensysteme" und die Verwendbarkeit von Silber/Silberhalogenidelektroden. Mit genau der gleichen Begründung und Ableitung habe ich[6]) schon vor längerer Zeit halogeniertes Silber als Vergleichselektrode bei Säure-Base-Messungen erprobt und nachgewiesen, daß derartige Elektroden sich gesetzmäßig verhalten und daher vorzüglich brauchbar sind.

---

[1]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **6**, 384 (1932); referiert im Chem. Zentrbl. **103**, I, 3025 (1932).

[2]) Diese Ztschrft. **79**, 196 (1930).

[3]) Diese Ztschrft. **93**, 260 (1933).

[4]) Diese Ztschrft. **93**, 433 (1933).

[5]) Diese Ztschrft. **95**, 37 (1933).

[6]) Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 136 (1932); vergl. diese Ztschrft. **90**, 436 (1932).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Filtration. Versuche mit Filtertiegeln HB und O mit Bodenplatte aus porösem Porzellan hat S. Gericke[1]) veröffentlicht. Auf Grund von Vergleichsversuchen durch Absaugen verschiedenartiger Niederschläge in derartigen Tiegeln und durch Glühen der Tiegel im Platintiegel zeigte es sich, daß diese neuen Tiegel sich nur für eine beschränkte Anzahl von analytischen Bestimmungen zu eignen scheinen, da beim Glühen mancher Niederschläge nicht die genügend hohe Temperatur erreicht werden konnte.

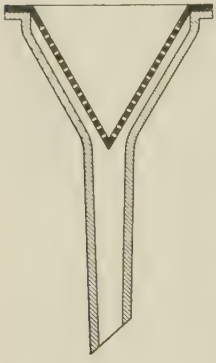


Abb. 42.

Beim Trocknen von porösen Tiegeln mit feuchten Niederschlägen im Vakuumexsiccator erwies es sich als unmöglich, die Feuchtigkeit vollkommen aus den porösen Wandungen zu entfernen.

Die geprüften Tiegel waren nur außen glasiert, ihre Innenwand war dagegen porös. Untersuchungen über die Brauchbarkeit von Tiegeln mit glasierter Innenwand sind vorgesehen.

Ein wiederholt verwendbares Filter für Fälle, in denen nur auf das Filtrat und nicht auf den Niederschlag selbst Wert gelegt wird, kann man sich nach K. O. Mumford[2]) auf folgendem Weg herstellen. In einen geräumigen Glastrichter wird ein gewöhnlicher poröser Filterkonus (Porzellan?) mit der Spitze nach oben eingelegt; die Auflagelinie wird mit einer Asbestaufschwemmung abgedichtet. Das Aufgießen der zu filtrierenden Flüssigkeit hat auf die Spitze des Filterkonus zu erfolgen, so daß der Niederschlag stets auf die Abdichtungsfläche zwischen Konus und Trichter gespült und eine weitere Abdichtung erzielt wird. Ein derartiges Filtergerät kann 30—50mal verwendet werden, ehe der Konus gereinigt werden muß.

Saugtrichter aus Porzellan[3]) nach Art der Büchnertrichter hat A. Seuthe[4]) beschrieben. Ihre Einrichtung ist aus Abb. 42 ersichtlich. Sie werden in zwei verschiedenen Ausführungsformen hergestellt. Bei Type 1 sind Außenmantel und Siebtrichter oben miteinander verschmolzen; sie kann vornehmlich verwendet werden, wenn lediglich der Niederschlag verwendet werden soll und das Filtrat unberücksichtigt bleibt. Bei der Type 2, die in der Abb. 42 dargestellt ist, kann der innere Teil

[1]) Chem. Ztg. **53**, 119 (1929). — [2]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 18 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3122 (1932). — [3]) Hersteller: Porzellanmanufaktur W. Haldenwanger, Berlin-Spandau. — [4]) Chem. Fabrik **6**, 148 (1933).

herausgenommen werden. Hier ist der innere Trichter mit seinem Rand auf den Rand des Mantels (gedichtet) aufgesetzt. Dadurch ist es möglich, den Filterkegel herauszunehmen und den Innenraum nachzuspülen. Ein feines Loch in der Kegelspitze erleichtert ein gleichmäßiges rasches Auswaschen des Niederschlags, ohne daß man ein Reißen des Filters befürchten muß. Die Filtrationsdauer wird bereits bei einem nur geringen Unterdruck auf einen Bruchteil der für die Filtration durch gewöhnliche Filter benötigten Zeit herabgesetzt.

Eine ähnliche Vorrichtung zur Schnellfiltration hat H. Tramm[1]) entwickelt. Der neue Schnellfiltereinsatz[2]) besteht aus einem in seinem Unterteil gelochten Porzellankonus mit glattem oberen Rand, dessen Konusneigung der der üblichen Laboratoriumstrichter von 60^0 entspricht. Unterhalb des oberen Trichterrandes, etwa 5 *mm* über der obersten Lochreihe, besitzt der Trichter einen Wulst, der einem aufgelegten Gummiring entsprechenden Halt gewährt. An der unteren Spitze des Filterkonus sind ferner zur Zentrierung im Trichter Nocken angebracht. Der neue Schnellfiltereinsatz kann in jeden normalen Laboratoriumstrichter eingesetzt werden, den man mittels eines Stopfens in eine übliche Saugflasche einführt.

Nach dem gleichen Prinzip ist ein Schnellfiltriergerät von Gerhard Müller[3]) konstruiert. Hierbei ist der Filterkegel mit einem cylindrischen Mantel fest verbunden, der mit Schliff auf einen auf dem Trichterstiel aufsitzenden Teller paßt. Hierbei ist kein Dichtungsring erforderlich. H. Brückner.

Extraktion. Von verschiedenen Autoren sind wiederum Extraktionsapparate beschrieben worden, die alle nur unwesentliche Abänderungen nach den bekannten Prinzipien darstellen[4]).

So entspricht eine von F. Wrede[5]) zur Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen angegebene Vorrichtung fast völlig dem auch nicht neuen[6]) Apparat von S. A. Lough[7]), nur ist das Extraktionsgefäß mit einem Mantel umgeben, in dem man eine Flüssigkeit von geeignetem Siedepunkt erhitzen kann, so daß die Extraktion bei konstanter erhöhter Temperatur erfolgt.

Ein von A. J. Quick[8]) für die Extraktion kleiner Mengen biologischer Flüssigkeiten konstruierter Apparat unterscheidet sich von dem von P. H. Prausnitz[9]) beschriebenen nur durch die Abmessungen und dadurch, daß an Stelle des Glasfritteverschlusses das Rohr, durch das das

[1]) Chem. Ztg. **57**, 225 (1933). — [2]) Hersteller: W. Feddeler, Essen-Ruhr, Wächtlerstr. 39. — [3]) Chem. Fabrik **5**, 339 (1932). — [4]) Bei den Extraktionsapparaten sind die Möglichkeiten der Abänderung wohl erschöpft. Es tauchen die bereits von anderen Autoren gemachten Vorschläge immer von neuem auf. Vergl. hierzu meinen Bericht, diese Ztschrft. **59**, 308 (1920). W. F. — [5]) Biochem. Ztschrft. **231**, 173 (1931). — [6]) Vergl. z. B. diese Ztschrft. **68**, 367 [Abb. 21] (1926). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 202 [Abb. 21] (1933). — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 76 (1933). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 398 [Abb. 42] (1930); vergl. auch weiter z. B. diese Ztschrft. **65**, 413 [Abb. 22] (1924/25).

Extraktionsmittel eintritt, mit einer kugligen, mehrfach gelochten Erweiterung abgeschlossen ist.

Eine von A. Gagarin[1]) vorgeschlagene Form eines Extraktionsapparates für kleine Substanzmengen unterscheidet sich ebenso wie der von A. Stein[2]) angegebene im Prinzip nicht von der Soxhletschen Form.

Zwei Vorschläge zur kontinuierlichen Extraktion mit einem Lösungsmittel in der Kälte von J. F. Fudge[3]) und F. L. Hibbard[4]) beziehen sich lediglich auf Vorrichtungen, die die Extraktionsflüssigkeit in gleichmäßiger Weise zufließen lassen. Dieselben entsprechen den bekannten Einrichtungen zum kontinuierlichen Auswaschen von Niederschlägen.

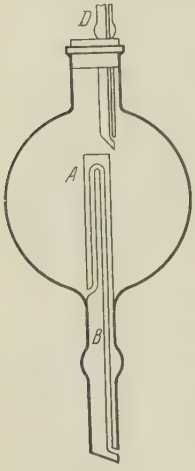


Abb. 43.

Einen Extraktionsapparat (Abb. 43) für große Extraktionsmengen hat A. E. Cameron[5]) angegeben. Dieser besteht aus einem 5 *l* fassenden Kolben aus Pyrexglas A, in den das zu extrahierende feste Material eingefüllt wird. Der Extrakt läuft durch ein im Rohr B eingeschmolzenes Syphonrohr diskontinuierlich ab. Der aus dem Siedegefäß aufsteigende Dampf strömt durch das Rohr B nach oben und wird in einem Kühler besonderer Konstruktion kondensiert. Letzterer wird etwas seitlich aufgesetzt, damit das Kondensat auf das Extraktionsgut auftropft.

Unter Anwendung von Kühlwasser von 7° C gelingt es, 8—10 *l* Aceton je Stunde zu kondensieren.

Ein einfacher Extraktionsapparat nach H. G. Tanner[6]) beruht auf folgendem Prinzip. In einen hohen schmalen 1 *l*-Kochbecher wird ein Dreifuß gebracht, auf den in schräger Lage eine Krystallisierschale gestellt wird. Man bringt in letztere in einem überstehenden Faltenfilter die zu extrahierende Substanz und setzt auf das Becherglas einen Destillierkolben auf, der als Kühler dient, wobei ein in diesen eingestelltes Rohr als Wasserzuführung, der seitliche Rohransatz des Kolbens als Wasserabfluß dient. Durch den nur geringen Höhenunterschied zwischen Extraktionsflüssigkeit und Substanz wird die Extraktionszeit wesentlich abgekürzt. Bei 6stündiger Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff wurde kein Verlust an Lösungsmittel festgestellt.

Einen Schnellextraktionsapparat als Durchflußextraktor hat, in Verbesserung eines ähnlichen Apparates nach E. Thielepape[7]), O. Hagen[8]) beschrieben. Bei diesem Apparat ist der Allihnkühler durch den bedeutend leistungsfähigeren Schraubenkühler von Greiner &

[1]) Chem. Ztg. **57**, 204 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **36**, 504 (1897). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 114 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 404 (1930). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 394 (1932). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 397 (1932). — [7]) Chem. Fabrik **4**, 293, 302 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 203 (1933). — [8]) Chem. Fabrik **5**, 424 (1932).

Friedrichs[1]) ersetzt worden. Am unteren Ende des Schraubenkühlers ist ferner mittels eines Gummiringes ein Auffangbecher für das Beschlagwasser angebracht, das periodisch oder kontinuierlich abgelassen werden kann. Weitere konstruktive Änderungen befinden sich am Ablaufstutzen unter dem Zweiwegehahn. Die Siedekölbchen sind im mittleren Teil graduiert.

Im Anschluß daran wird über Untersuchungen berichtet, bei denen vergleichsweise Bestimmungen der Höhe der Lösungsmittelverluste bei Verwendung eines gewöhnlichen Vierkugel- und eines Friedrichsschen Schraubenkühlers durchgeführt wurden. Zur Anwendung gelangten als Extraktionsmittel je 100 *ccm* getrockneter Petroläther (D 0,657). In der ersten Versuchsreihe blieb der Extraktionsteil leer, in der zweiten wurden 3 *g* Seife, gemischt mit 5 *g* Sand, in einer Schleicher & Schüllschen Hülse extrahiert.

Über die erhaltenen Ergebnisse gibt nachstehende Zusammenstellung Aufschluß:

Kühlertyp	% Petrolätherverlust bei	
	Leerlauf	Extraktion
Allihnkühler mit 4 Kugeln	30	41
Schraubenkühler	15	30

Die Verwendung der Soxhletapparate mit Dreiwegehahn in Straßenbaulaboratorien hat H. Wasserfuhr[2]) empfohlen. Als Anwendungsgebiete werden angegeben die Extraktion von Deckenproben, das Auswaschen von Filtern bei der Bestimmung des Gehaltes an freiem Kohlenstoff im Bitumen und die Wasserbestimmung in Teeren und Emulsionen.

Zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion hat R. T. Leslie[3]) eine entsprechende Apparatur entwickelt. Diese kann jedoch allgemein zur Extraktion mit niedrig siedenden Lösungsmitteln, deren spezifisches Gewicht höher ist als die entsprechende zu extrahierende Lösung, Verwendung finden. Einzelheiten der Bauweise der aus Glas oder Metall herstellbaren Apparatur müssen im Original eingesehen werden.

Auf die Anwendungsmöglichkeit der Perforierung wäßriger Alkaloidlösungen mit Chloroform für deren Gehaltsbestimmung hat E. Jalade[4]) hingewiesen. Es kann auf das Original verwiesen werden.

H. Brückner.

[1]) Hersteller: Firma Greiner & Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach in Thüringen. — [2]) Asphalt u. Teer **32**, 358 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1109 (1932). — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper 8, Nr. 439, 591 (1932). — [4]) Ann. falsific. **22**, 396 (1929).

Viscosimetrie. Einen umfassenden Überblick über die Viscosität als Materialkonstante, ihre Beziehung zu anderen Materialkonstanten und eine Beschreibung der wichtigsten Viscosimeter hat K. Fischer[1]) gegeben.

Bei halbfesten Stoffen tritt an die Stelle des einwandfrei meßbaren Schmelzpunktes der Fließpunkt, der als derjenige Temperaturpunkt angesehen wird, bei dem sich die Viscosität am stärksten mit der Temperatur ändert. Der Ausdruck Reibung oder innere Reibung wird bei Flüssigkeiten abgelehnt, er sollte stets durch die Ausdrücke Zähigkeit oder Viscosität ersetzt werden.

Die Maßeinheit für die Viscosität ist die Poise. Wasser besitzt bei 20^0 ziemlich genau den Viscositätskoeffizienten $\eta = 0{,}01 = 1$ Centipoise (cp). $1/\eta$ heißt Fluiditätskoeffizient, der Viscositätskoeffizient dividiert durch die Dichte ist die kinematische Viscosität. Zur Bestimmung der Viscosität dient allgemein die Capillarmethode, bei der das Flüssigkeitsvolumen Q in der Zeiteinheit durch eine Capillare von der Länge l und dem Radius r unter dem Druck P ausströmt. Es gilt dann

$$Q = \frac{\pi . P . r^4}{8 \eta l}.$$

Willkürliche Angaben, wie die deutschen Englergrade, die englischen Redwoodzeiten oder die amerikanischen Saybolt-Universalzeiten sollten im Gegensatz dazu fallen gelassen werden, da sie alle infolge Nichtberücksichtigung des spezifischen Gewichtes sich nicht genau in Poise umrechnen lassen. Weitere Einzelheiten über die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur, über Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konstitution, Viscosität von molekularen und kolloiden Lösungen und Änderungen der Viscosität durch chemische Behandlung sind im Original einzusehen.

An ein allgemein verwendbares Viscosimeter sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. gute Konstanz und leicht einstellbare Temperatur, leichter Wechsel zwischen den verschiedenen Normaltemperaturen; 2. Verwendbarkeit für Meßbereiche von 0,01—10 Poisen; da Zeiten unterhalb 50 Sekunden nicht genau genug meßbar sind, Zeiten über 6 Minuten aber die Messungen aufhalten, reicht der an sich gegebene Spielraum nur für Bereiche von 1:10, die übrigen müssen durch leicht auswechselbare Teile gegeben sein; 3. Verwendbarkeit für undurchsichtige Flüssigkeiten (Farblösungen, Lacke, Pasten, Emulsionen); 4. Indifferenz gegenüber aggressiv wirkenden Stoffen, insbesondere möglichster Ausschluß von Metallen; 5. kurze Reinigungszeit; 6. Unabhängigkeit der Meßmethode vom spezifischen Gewicht der Flüssigkeiten; 7. niedrigster Preis und einfache Handhabung.

Da sich diese sämtlichen Anforderungen in einem Instrument nicht verwirklichen lassen, soll unterschieden werden zwischen einfachen Geräten für den Gebrauch in Autowerkstätten, im Handel usw.

[1]) Chem. Fabrik 5, 446, 459, 471 (1932).

und genauen Apparaten, die exakte Messungen ermöglichen und eichfähig sind.

In einer Tabelle sind die wichtigsten im Handel erhältlichen Viscosimeter aufgeführt; neben der Angabe der Zeitdauer einer Bestimmung, der Mindestmenge an Flüssigkeit, des Lieferanten und Preises wird jeweils eine Besprechung der Vor- und Nachteile der Konstruktionen gegeben. Zahlreiche Abbildungen ergänzen die Arbeit sehr vorteilhaft.

Auf die Notwendigkeit, die Ergebnisse der Viscositätsmessungen zu vereinheitlichen haben ferner C. H. Weiss und P. Woog[1]) hingewiesen. Die zur Zeit gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Viscosität liefern nur Näherungswerte, wobei die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Werte nicht untereinander vergleichbar sind. Dies gilt sowohl für die Apparate, bei denen die Zeit gemessen wird, die für das Ausfließen eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens benötigt wird, wie z. B. bei dem Engler-, Redwood- und Saybolt-Viscosimeter, als auch für solche, bei denen die in einer bestimmten Zeit abgeflossene Flüssigkeitsmenge festgestellt wird.

Die Unterschiede in den einzelnen Werten beruhen im wesentlichen darauf, daß die Vorgänge bei der Schmierung nicht genau bekannt sind. Es erscheint den Verfassern daher notwendig, die Zähigkeit durch den absoluten Viscositätskoeffizienten oder den kinematischen Viscositätskoeffizienten auszudrücken. Bei dem ersteren wird für die Einheit die Bezeichnung Poise oder Stokes zum Andenken an Poiseuille oder Stokes vorgeschlagen.

E. Masters und A. E. Goddard[2]) haben einen Apparat zur Bestimmung von vergleichenden und absoluten Zähigkeiten beschrieben. Dieser beruht darauf, daß die Zeit bestimmt wird, in der aus einem birnenförmigen Gefäß ein abgemessenes Flüssigkeitsvolumen durch eine enge Capillare ausfließt. Die dabei durch den Luftauftrieb und die Oberflächenspannung hervorgerufenen Fehler können nach der Methode von O. Scarpa[3]) ausgeschaltet werden.

Ein Präzisions-Pipetten-Viscosimeter hat ferner S. W. Ferris[4]) hergestellt. Dieses besteht im wesentlichen aus einer 4—5 *ccm* fassenden Pipette, deren Auslauf aus einer langen Capillare von 0,5 *mm* Durchmesser besteht. Der untere Auslauf der Pipette ist planparallel abgeschliffen. Die Pipette befindet sich in einem Wasserbad mit Heizvorrichtung und Rührwerk, sodaß man beliebige Temperaturen einstellen kann. Vergleichsversuche von Viscositätsbestimmungen mit der neuen Apparatur und mit dem Saybolt-Universalviscosimeter ergaben direkte Proportionalität der Meßwerte, wobei der Proportionalitätsfaktor jedoch für jede Pipette verschieden ist.

Ein neues Universalviscosimeter[5]) hat F. Höppler[6]) entwickelt. Den Ausgangspunkt hierzu bildeten Versuche über den ex-

[1]) Assoc. Int. Essai Matériaux Congr. Zürich 1931, II, 264 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1814 (1933). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 586 (1928). — [3]) Gazz. chim. ital. **40**, 271 (1910). — [4]) Ind. Eng. Chem. **20**, 974 (1928). — [5]) Hersteller: Fa. Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden. — [6]) Chem. Ztg. **57**, 62 (1933).

zentrischen Fall von Kugeln in mit Flüssigkeiten oder Gasen gefüllten Hohlcylindern, bei denen die erhaltenen Fallzeiten eine Genauigkeit von etwa 0,1% aufwiesen, wobei die Fallzeiten der exzentrisch fallenden Kugeln in dem Cylinder bei laminarer Fallbewegung der Kugeln dem Zähigkeitskoeffizienten des Mediums direkt proportional sind.

Bei dem neuen Viscosimeter ist die Exzentrizität des Kugelfalls dadurch gewährleistet, daß das Fallrohr mittels einer Libelle auf einen konstanten Winkel von 80° eingestellt wird. Eine Veränderung des Neigungswinkels der Kugelbahn um 1° verändert die zugehörige Fallzeit um nur 0,3%, hingegen kann der Winkel auf eine Genauigkeit von 0,02° eingestellt werden. Die lichte Weite des Hohlcylinders aus Normalglas wird mittels eines Spezialverfahrens auf $\pm 0{,}002$ *mm* Genauigkeit hergestellt, die korrosionsfesten Metallkugeln besitzen eine Durchmessergenauigkeit von $\pm 0{,}001$ *mm* und genau zentrischen Schwerpunkt.

Das Fallrohr ist von einem Wassermantel umgeben, dessen Temperatur mittels zweier Präzisionsthermometer genau gemessen werden kann. Durch eine elektrische Heizvorrichtung für 110 und 220 Volt besteht ferner die Möglichkeit, die Temperatur zwischen 0 und 100° beliebig einzustellen. Zu jedem Apparat gehört ein Satz von neun Fallkugeln mit verschiedenem Durchmesser, die Viscositätsbestimmungen von Flüssigkeiten mit 0,5 bis über 100000 Centipoise bei einer Fallzeit von durchschnittlich 50—300 Sekunden gestatten. Auf dem Fallrohr sind zwei Ringmarken angebracht, die die zu messende Fallstrecke darstellen. Die gefundenen Fallstrecken werden mit den für die einzelnen Kugeln ermittelten Faktoren unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit multipliziert, worauf der erhaltene Wert sofort die Zähigkeit der untersuchten Flüssigkeit im absoluten Maßsystem (cp.) darstellt.

Die jeweiligen Eichwerte werden jedem Apparat beigegeben, weitere Kurven ermöglichen eine Ablesung der den absoluten Zähigkeiten zugehörigen Engler-Grade.

Die Fallgeschwindigkeiten sind sowohl bei Gasen als auch bei Flüssigkeiten auf 0,1% genau; es ist z. B. mit dem Apparat leicht möglich, die äußerst geringen Viscositätsunterschiede zwischen destilliertem und Leitungswasser festzustellen.

Vorteile des Apparates sind neben der hohen Meßgenauigkeit die leichte Reinigungsmöglichkeit des Rohres und der Kugeln, die geringe notwendige Flüssigkeitsmenge (35 *ccm*), die Möglichkeit der Durchführung von beliebig viel Bestimmungen ohne Nach- oder Umfüllen bei jeder beliebigen Temperatur und die geringe Zeitdauer einer Bestimmung. Bei Lösungen in leichtflüchtigen Lösungsmitteln ist ferner die Verdunstung und Hautbildung auf der Flüssigkeitsoberfläche nicht möglich, ebenso wird der Einfluß der Oberflächenspannung ausgeschaltet.

Ein einfaches und mit nur wenig Hilfsmitteln arbeitendes Verfahren zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Nitrocelluloselösungen hat die Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-

Aktiengesellschaft[1]) als sogenannte „Wasag-Kugelfall-Methode" (deutsche Kugelfallmethode) bekanntgegeben. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Messung der Zeit, die eine Stahlkugel von 2 *mm* benötigt, um bei 18° Flüssigkeitstemperatur durch eine 25 *cm* hohe Flüssigkeitssäule hindurchzufallen.

Das Wasag-Viscosimeter besteht dementsprechend aus einem Glascylinder von etwa 30 *cm* Höhe und mindestens 3 *cm* innerem Durchmesser. Auf der Cylinderwandung sind drei ringförmige Meßmarken angebracht, die erste etwa 1 *cm* unterhalb des Gefäßrandes, die zweite 2 *cm* tiefer, und die unterste genau 25 *cm* unterhalb der zweiten Meßmarke. Als Stahlkugeln werden zweckmäßig die in Kugellagerfabriken hergestellten Kugeln von 2 *mm* Durchmesser und einem Gewicht von 0,0320 *g* verwendet.

Bei der Durchführung der Viscositätsmessung ist darauf zu achten, daß die Temperatur (18° C) konstant bleibt und die Lösung keine Luftbläschen enthält. Die Stahlkugel hält man mittels einer Pinzette genau über die Mitte der Flüssigkeitsoberfläche, läßt sie fallen und beobachtet die Fallzeit zwischen der zweiten und dritten Meßmarke.

Für Viscositätsbestimmungen mit nur geringen Substanzmengen verwendet man kleinere Meßcylinder, worauf die erhaltene Falldauer auf das Normalmaß von 25 *cm* Wegstrecke umgerechnet werden muß.

Zur Umrechnung der erhaltenen Meßwerte in absolute Einheiten dient die Formel von Hans Wolff[2]): $\eta = 0{,}872 \cdot t\,(7{,}65 - d)$.

Darin bedeutet d das spezifische Gewicht der Nitrocelluloselösung, t die Fallzeit in Sekunden (bei 25 *cm* Fallhöhe und 2 *mm* Durchmesser der Stahlkugel).

Hinsichtlich der Angaben zur Herstellung der zur Prüfung erforderlichen Nitrocelluloselösungen sei auf das Original verwiesen.

Ein Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Ölen, Syrup, Melasse u. a. hat L. Steiner[3]) beschrieben. Dieses gestattet es, den Wert der Zähflüssigkeit für jede Temperatur unmittelbar in CGS-Einheiten abzulesen. Der Apparat beruht darauf, daß man je Zeiteinheit gleiche Volumina durch entsprechende Rohre fließen läßt. Beim Durchfluß verschiedener Flüssigkeiten treten dabei verschiedene Drucke auf, die bei bestimmten Temperaturen für die Viscosität des Prüfmediums jeweils charakteristische Werte darstellen. Die absolute Zähigkeit η im CGS-System beträgt

$$\eta\ cm\ g\ \sec = \frac{3{,}14 \cdot 981\, g\ cm\ \sec^{-2} \cdot r\ cm^4}{8 \cdot l\ cm \cdot V\ ccm}.$$

Darin bedeuten r den Rohrhalbdurchmesser, l die Rohrlänge, V das stationäre Durchflußvolumen je Sekunde.

Ein Mikro-Saybolt-Type-Viscosimeter in Metallausführung haben St. M. Rogers und L. R. Adkins[4]) beschrieben. Die wesent-

[1]) Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A.-G. 1933, Berlin W 9, Linkstraße 25 (Sonderdruck). — [2]) Farbenztg. **36**, 1650 (1930). — [3]) Zentrbl. f. d. Zuckerind. **40**, 879 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104** I, 813 (1933). — [4]) Ind. Eng. Chem. **20**, 742 (1928).

lichsten Außenmaße desselben sind denen des Saybolt-Viscosimeters gleich, die Innenmaße stehen zu dem letzteren in einem konstanten Verhältnis. Ebenso stehen die Ausflußzeiten des neuen Viscosimeters zu denen des Saybolt-Universalviscosimeters für einen Bereich von 100—2500 Sekunden, unabhängig von der Versuchstemperatur, in einem konstanten Verhältnis (1:4,96 bis 1:5,05). Jedes Instrument ist mit einigen Ölen vergleichend mit einem normalen Saybolt-Viscosimeter zu eichen.

Einen Viscositäts- und Fließprüfer (D.R.G.M.) haben H. Mallison und H. Vollmann[1]) ausgebildet. Die Neukonstruktion aus Eisen ist der alten Holzkonstruktion vorzuziehen, ferner ist der Kippwinkel der einsetzbaren Messingfließrinnen einstellbar. Abbildung im Original.

Vergleichsversuche zwischen der Stokesschen Methode und der Pendelschwingungsmethode zur Viscositätsbestimmung von Flüssigkeiten hat A. Ter-Pogossjan[2]) durchgeführt. Letztere Methode liefert nur bei niedrigen Zähigkeiten ($v = 0{,}132$ oder $E^0 = 2$ oder geringer) Werte, die mit der Stokesschen Methode übereinstimmen.

Bei höheren Viscositäten muß daher nach Stokes-Ladenburg gearbeitet werden. Bei einem Vergleich dieser beiden Methoden mit der von Engler zeigte es sich, daß die Umrechnungsformel von Vogel ($100\,v = E \cdot 7{,}6^{(1-1/E^3)}$) den Ergebnissen näherkommt als die Formel von L. Ubbelohde ($v = 0{,}0731 \cdot E - 0{,}0631/E$).

Viscositätsbestimmungen bei tiefen Temperaturen hat E. Schlenker[3]) erstmalig durchgeführt. Die gebräuchlichen Viscosimeter sind nach Untersuchungen des Verfassers für Serienanalysen nicht verwendbar. Durch Ausnutzung der Saugwirkung, die eine aus einem einseitig offenen Gefäß ausfließende Wassermenge ausübt, gelang die Herstellung einer Vorrichtung[4]), die die Nachteile der übrigen Apparate vermeidet. Mittels dieses Vakuums saugt man das auf die betreffende Temperatur abgekühlte Öl in eine Meßpipette ein, die am unteren Ende zu einer Capillare ausgezogen ist. Es wird die Zeit beobachtet, die das eingesaugte Öl benötigt, um in der Pipette bis zu einer bestimmten Meßmarke aufzusteigen. Die Capillare ist so bemessen, daß eine Steigzeit von 50 Sekunden 7 Englergraden entspricht.

Die im Zentrallaboratorium der Compagnie Française de Raffinage durchgeführten Verbesserungen des Baume-Vigneron-Viscosimeters haben P. Woog und J. Givaudon[5]) beschrieben. Die Abänderungen beruhen im wesentlichen darauf, daß das Öl nicht mehr durch seine eigene Schwere durch die Capillaren fließt, sondern mittels

---

[1]) Farbe u. Lack 1929, S. 622; durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 1178 (1930). — [2]) Petroleum-Ind. Azerbeidschan (ruß.) **10**, 120 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1948 (1931). — [3]) Brennstoffchemie **12**, 25 (1931). — [4]) Hersteller: Ver. Lausitzer Glaswerke Berlin SO 36. — [5]) Congr. Graissage, Compt. rend. 1931, S. 196; durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2576 (1932).

eines konstanten Unterdruckes von 50 *mm* W.-S. durch die Capillaren hochgesaugt wird. Damit soll die Fehlerquelle beseitigt werden, daß Öl an den Wandungen haften bleibt. Zwecks Einhaltung konstanter Temperatur ist das Viscosimeter von einem Heizmantel umgeben, durch den die Dämpfe einer bei konstanter Temperatur siedenden Flüssigkeit, wie Schwefelkohlenstoff, Äther, Methanol, Aceton u. a. zirkulieren. Für höhere Arbeitstemperaturen werden als Siedeflüssigkeit Toluol, Monochlorbenzol, Anisol, Nitrobenzol u. a. vorgeschlagen.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Viscosität von Ölen, die von A. C. Galletti[1]) vorgeschlagen worden ist, beruht auf folgendem Prinzip. Man läßt 1 *cm* breite und 20 *cm* lange Streifen eines Spezialfiltrierpapiers, das mit einer Millimeterteilung versehen ist, in eine bestimmte Menge des Öls eintauchen und mißt in bestimmten Zeitabständen die Höhe, die das Öl infolge der Capillaritätswirkung im Papierstreifen erreicht hat.

Bei der Untersuchung einer Reihe von vegetabilischen und Mineralölen wurden so für die einzelnen Öle charakteristische Viscositätskurven erhalten.

Die Normenvorschriften zur Bestimmung der Viscosität und Klebfestigkeit von Leimen der National Association of Glue Manufacturers sind von F. L. de Beaukelaer, J. R. Powell und E. F. Bahlmann[2]) veröffentlicht worden. Als wesentlichster Teil der Vorschriften sei folgender Auszug gegeben.

a) Probenahme. 1. Als Durchschnittsprobe sollen 0,05% der Gesamtmenge gezogen werden; falls aus einer größeren Zahl von Einzelbehältern eine Durchschnittsprobe zu ziehen ist, soll zumindest aus jedem fünften Behälter eine Teilprobe entnommen werden; bei bis zu 10 Einzelbehältern ist aus jedem eine Teilprobe zu ziehen.

2. Wenn das zu untersuchende Material in Schuppen oder stückig vorliegt, ist zu verfahren wie unter 1. angegeben, bei großen Tafeln ist jeweilig ein Stück herauszuschlagen, wobei die Probemenge 4,5 *kg* nicht überschreiten soll.

3. Die Probe ist zumindest auf eine Korngröße von $< 5\,mm$ zu zerkleinern und soll nach Unterteilung nicht mehr als 500 *g* betragen.

b) Untersuchung der Probe. 1. Leimlösung: Zur Untersuchung des Leims stellt man doppelt eine 12,5%ige Lösung durch Auflösen von $15{,}00 \pm 0{,}03\,g$ der Probe in $105 \pm 0{,}25\,g$ destilliertem Wasser von 15° C unter kräftigem Rühren mittels eines Rührers aus Zinn her. Glasrührer sind infolge ihres Adhäsionsvermögens für Leim nicht verwendbar.

2. Schmelzen der Probe: Bei dem Einschmelzen des Leims soll die Temperatur von 70° nicht überschritten werden.

Die Bestimmung der Viscosität des Leims soll in einem Bloomschen Viscosimeter bei $+ 60 \pm 0{,}2°$ C erfolgen, die Bestimmung der Gelier-

[1]) Industria chimica **7**, 874 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3334 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 348 (1930).

fähigkeit in dem Bloomschen Gelometer. Einzelheiten über dessen Bau und über die Arbeitsweise mit diesem Gelometer sind im Original einzusehen. H. Brückner.

Optische Methoden. Zur Herstellung einer Natriumlichtquelle hat R. J. Davies[1]) folgende Anordnung empfohlen: Man läßt die Flamme eines Bunsenbrenners schräg nach unten in die Mündung eines mit Kochsalz gefüllten Tontiegels schlagen. Auf diese Art wird eine intensive konstante Lichtquelle erhalten.

Ein objektives Mikropyrometer haben G. Lewin, W.-W. Loebe und C. Samson[2]) entwickelt. Bei diesem ist der Leuchtdichtevergleich durch einen mittels einer photoelektrischen, gasgefüllten, vorwiegend rotempfindlichen Caesiumzelle durchgeführten Lichtstromvergleich ersetzt. Zur Strommessung dient eine Gleichstromverstärkerschaltung mit Doppelgitterröhre, wodurch die Meßgenauigkeit etwa $\pm 10^0$ bis etwa 2400^0 abs. beträgt. Infolge der Art der Meßanordnung kann die Temperatur von Oberflächenteilchen bis herab zu $5\,\mu$ Größe gemessen werden. Im weiteren werden Temperaturmessungen an Glüh- und Bandlampen mitgeteilt.

Eingehende Untersuchungen über die Ursachen und die Intensität der Fluorescenz von Zinkoxyd verschiedener Darstellungsart haben E. Beutel und A. Kutzelnigg[3]) durchgeführt.

Die Fluorescenz des Zinkoxyds beruht nicht auf seiner Verunreinigung durch Spuren von Fremdmetalloxyden, sondern auf seiner eigenen Struktur. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd wird sie infolge Bildung von basischem Carbonat zum Verschwinden gebracht. Bei Einwirkung der Kohlensäure der Luft verschwindet das Fluorescenzvermögen nach etwa sechswöchigem Stehen, bei Überleiten eines feuchten Gasstromes bereits nach 2 Stunden vollkommen. Die Abnahme der Fluorescenz läßt sich bequem mit dem Pulfrichschen Photometer messend verfolgen.

Die Fluorescenz wird sowohl in ihrer Intensität als in ihrer Farbe wesentlich von der Darstellungsart des Zinkoxyds beeinflußt. Im einzelnen zeigt Zinkoxyd Merck gelbbraune, aus Oxalat oder Nitrat durch Abrösten gewonnenes Oxyd kreßbraune, aus Carbonat bei 300^0 hergestelltes Oxyd dunkelbraune, auf 800^0 erhitztes Oxyd olive und bei 800^0 im Wasserstoffstrom behandeltes Oxyd grüne Fluorescenz.

Beim Erwärmen von Zinkoxyd bis zu 600^0 nimmt das Fluorescenzvermögen ab, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen dann wieder zu.

Über die quantitativen Bestimmungsmethoden von Mineralien, Legierungen usw. durch Aufnahme mit Röntgenstrahlen erzeugter Emissionsspektren hat G. v. Hevesy[4]) eingehend berichtet. Die Intensität von Röntgenlinien wird in starkem Maße von der

[1]) Journ. Scient. Instruments **9**, 297 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 89 (1933). — [2]) Ztschrft. f. techn. Physik **13**, 415 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103** II, 2337 (1932). — [3]) Monatsh. f. Chem. **61**, 69 (1932). — [4]) Metall-Wirtschaft **9**, 801 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 2805 (1930).

Gegenwart von Fremdsubstanzen, wie von seltenen Erden, beeinflußt, man gibt daher zweckmäßig einen Vergleichsstoff zu, der in der ursprünglichen Substanzprobe noch nicht vorhanden ist. Ferner werden die Störungsmöglichkeiten bei der Analyse durch die Gegenwart anderer Stoffe und infolge der Unvollkommenheit der experimentellen Anordnungen erörtert.

Einen Sammelbericht über die Verwendung von kurzwelligem Licht für qualitative chemische Untersuchungen unter besonderer Berücksichtigung der durch Salze bei 8-Oxychinolin und ähnlichen Verbindungen hervorgerufenen Fluorescenzen, hat J. Eisenbrand[1]) gegeben. Es sei auf das Original verwiesen.

Ein neues lichtelektrisches Mikrophotometer mit Halbleiterphotozelle und synchronschreibender Registriereinrichtung hat B. Lange[2]) beschrieben. Dieses liefert ohne Hilfsspannung Photoströme, die unmittelbar mit einem Galvanometer gemessen werden können. Die Ausmessung der Schwärzungen kann entweder durch subjektive Beobachtung punktweise oder besser durch ein vom Photometer apparativ getrenntes Registrierinstrument mit Lichtzeiger erfolgen, wobei in dem letzteren Fall der Antrieb der Photometerspindel und des Lichtzeigers in der Registrierrichtung durch zwei Synchronmotore erfolgt. Durch Änderungen im Getriebe läßt sich die Registrierlänge vom Doppelten bis zum 240fachen des Meßweges verlängern. Die gute Auflösungsfähigkeit des Instrumentes bei hohen Übersetzungsverhältnissen wird in der Originalarbeit durch Wiedergabe mehrerer Registrierkurven gezeigt.

Für die Luminescenzanalyse hat M. Auerbach[3]) die Verwendung des Callophaneapparates vorgeschlagen. Dieser enthält eine Kassette mit Lichtfilter, das nur Ultraviolettstrahlen durchläßt; letztere werden durch das im Innern der Kassette befindliche Prüfungsobjekt reflektiert und dadurch als Luminescenz sichtbar. Der Apparat dient vornehmlich zum Nachweis von Verfälschungen, die charakteristisch fluorescieren. H. Brückner.

Nephelometrie. Über eine neue nephelometrische und tyndallmetrische Methode hat E. Herzfeld[4]) berichtet. Die schon im Tageslicht sichtbaren Trübungen (Nephelometrie) sind streng von den mit künstlichem Licht hervorgerufenen (Tyndallmetrie) zu trennen.

Untersuchungen beider Art unter Ausschaltung von Fehlerquellen lassen sich mit dem Universalcolorimeter von E. Leitz [Modell 1931[5])] unter Vornahme von nur wenigen apparativen Abänderungen vornehmen.

In den einen unteren Eintauchbecher des Colorimeters bringt man zu diesem Zweck einen Glasstab mit konstanter Trübung, in den andern

[1]) Pharm. Ztg. **75**, 1033 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 488 (1931). — [2]) Ztschrft. f. techn. Physik **13**, 600 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 462 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **92**, 1 (1933). — [3]) Collegium 1932, S. 825; durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 640 (1933); vergl. diese Ztschrft. **91**, 263 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **232**, 78 (1931). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 463 (1931).

Eintauchbecher die trübe Flüssigkeit; die Beleuchtung erfolgt mit Tageslicht von unten durch den Spiegel, eine etwaige Eigenfärbung der trüben Flüssigkeit kann durch vorgeschaltete 0,01 n-Kaliumbichromat- oder Jodlösung kompensiert werden. Durch geeignete Veränderung der Schichtdicke einer solchen Farblösung im oberen Eintauchbecher über dem Glasstab kann dem Vergleichsstab der gleiche Farbton verliehen werden, wie die trübe Flüssigkeit ihn besitzt, wodurch gleichzeitig die Bestimmung einer „Farbzahl" der trüben Flüssigkeit ermöglicht wird.

Für die Durchführung tyndallmetrischer Messungen werden folgende Abänderungen vorgeschlagen.

Die beiden unteren Eintauchbecher werden entfernt; man beläßt jedoch die beiden Eintauchstäbe am Apparat, wodurch sie als Linsen wirken, stellt die beiden Behälter in die passenden Löcher, bringt in den einen derselben einen Glasstab mit konstanter Trübung und in den andern die zu untersuchende Lösung. Darauf schiebt man einen Prismenansatz (mit Schwalbenschwanzführung und Klemmschraube) ein, dessen Spaltöffnung mittels Zahntriebs verstellbar ist und dessen Einstellung in einem rechteckigen Spiegel an Millimeterskalen mit Nonien auf 0,1 *mm* genau abgelesen werden kann. Die Bogenlampe soll gleichmäßig beide Behälter mit Glasstab, bezw. der zu untersuchenden Lösung von der Seite beleuchten und somit in beiden Medien einen deutlichen Tyndallkegel erzeugen. Je nach der eingestellten Größe der Spaltöffnung kann die Schichtdicke des Tyndallkegels geändert werden. Das Aufleuchten dieser Tyndallkegel verschiedener Schichtdicke erzeugt bei Beobachtung im Colorimeterokular verschiedene Helligkeiten, die vom Prismenansatz nach oben reflektiert werden. Zur Ausschaltung verschiedener Farbtöne versieht man gegebenenfalls den oberen Eintauchbecher über dem Glaskörper mit einer geeigneten bekannten Farblösung, in den andern Eintauchbecher füllt man Wasser und verändert die Schichtdicke der Farblösung so lange, bis der Glasstab die gleiche Farbtönung erhalten hat. Flüssigkeiten, die neben dem Tyndallkegel nur eine geringe oder gar keine Eigenfärbung aufweisen, können direkt ohne Zuhilfenahme der Eintauchbecher gemessen werden. Bei der Untersuchung von Chininsulfatlösung dagegen wird die blaue Farbtönung der Lösung durch Methylenblau ausgeglichen.

Wenn bei der Bogenlampe die Glaslinse mit einer Quarzlinse vertauscht wird, lassen sich in der gleichen Weise auch Luminescenzmessungen durchführen, worüber eine weitere Mitteilung angekündigt wird.

Neuerungen für die Nephelometerapparatur, insbesondere für die Trübungsmessung steriler Systeme hat H. Kleinmann[1]) beschrieben. Der Verfasser bringt eine Übersicht über die von ihm ausgearbeitete Apparatur[2]) zur Makro- und Mikronephelometrie unter Verwendung einer Beleuchtungseinrichtung, die die Benutzung eines Tauchstabes entbehrlich macht. H. Brückner.

[1]) Biochem. Ztschrft. **234**, 25 (1931). — [2]) Hersteller: F. Schmidt und Haensch, Berlin S 42, Prinzessinnenstraße 16.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
D. Brzeziner.

Edelmetalle. Zur dokimastischen Goldprobe. August Hackl[1]) hat Versuche darüber angestellt, inwieweit eine mechanisch-thermische Vorbehandlung des Probenkorns einen Einfluß auf den Silberrückhalt des Goldes hat. Diese Vorbehandlung besteht bekanntlich in einem Flachschlagen des Korns und einem Ausglühen. Das zu einer Rolle geformte, gestreckte Korn wird dann einer 2—3fachen Behandlung mit Salpetersäure ansteigender Konzentration unterworfen. Die Versuche ergeben, daß geglühte Körner einen höheren Feingehalt aufweisen, somit das Ausglühen nach dem Strecken notwendig ist. Bemerkenswert ist, daß Farbe und Glanz des Probenkorns einen Anhalt für einen Silberrückhalt geben: Das hellere, glänzende silberhaltige Korn ist vom dunkelgelben, matten silberfreien Gold gut zu unterscheiden.

Über das Verhalten der Platinmetalle zu Silber und Gold in Treibhitzen von 1100—1200° C hat schon vor Jahren W. Truthe[2]) Mitteilungen gemacht. Es ist seit langem bekannt, daß Silber und Gold beim Abtreibprozeß während des Verweilens in der hohen Temperatur (über 1100° C) einen Gewichtsverlust erleiden, dessen Höhe zahlenmäßig in Tabellen zusammengefaßt ist, die zur Korrektur bei den Analysen dienen.

Hingegen haben schon C. Schiffner[3]) und W. J. Sharwood[4]) darauf hingewiesen, daß platinhaltige Edelmetallkörner leicht bleihaltig bleiben und deshalb nochmals mit einem Silberüberschuß einzuschmelzen sind.

Der Treibverlust beträgt bei 500 *mg* Elektrolytsilber 10—11 *mg*, bei 250 *mg* Gold nur 1,52 *mg*. Silberkörner, die mehr als 15% Gold enthalten, zeigen verringerten Treibverlust und Wegbleiben des „Spratzens". Geringe Silbermengen in Goldkörnern setzen den Treibverlust des Goldes herab.

Bei einem Verhältnis von Ag:Pt wie 10:1 wurden die Körner noch bleifrei befunden, darüber hinaus tritt der Bleirückhalt auf und ist außerdem abhängig von der Treibhitze. Die Farbe und das Aussehen des Korns sind charakteristisch für jedes Platinmetall. Erhebliche Platinmengen machen das Korn grau und höckerig, bei Anwesenheit von Palladium hat es einen Anflug von Rot bis Rotbraun und flache Form, bei Anwesenheit von Iridium ist es von einer graphitähnlichen Schicht überzogen und sehr flach, bei Anwesenheit von Rhodium ist die Farbe ähnlich dem vorerwähnten Korn, aber aufgebläht und leicht „einfrierbar". Das Korn eines Rhutenium enthaltenden Silbers verliert bald den Silberglanz, überzieht sich rußartig und erscheint flach und rauh. Ein Osmiumgehalt ist schon beim Treiben durch Entweichen des leicht flüch-

[1]) Chem. Ztg. **57**, 723 (1933). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **154**, 413 (1926). — [3]) Jahrbuch f. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen, S. 70 (1899). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 412 (1904).

tigen Osmiumoxyds erkennbar, das starke Silberverluste bedingt. Die Intensität der Spratzwirkung ist bei allen Platinmetallen im umgekehrten Verhältnis zu ihrer Menge beobachtet worden.

Platin und Gold enthaltende Körner zeigen kleinere Treibverluste als nur goldhaltige. Schon ein Platingehalt von 0,01% gibt dem Goldkorn einen matten Glanz, der bei mehr Platin deutlicher hervortritt; die Farbe ist je nach dem Überwiegen eines der Metalle die entsprechende Mischfarbe. Über 10% Platin verleihen dem Korn die charakteristische narbige Struktur, graue Färbung, die Eigenheit des leichten Einfrierens und des großen Bleirückhaltes.

Palladium-Gold-Körner weisen einen rötlichen Schimmer auf, der bei höheren Palladiumgehalten in ein Grau übergeht, und zeigen dann eine rauhe Oberfläche. Die Treibverluste sind verhältnismäßig höher als bei Platin.

Iridium-Gold. In diesem System ist der Bleirückhalt erheblich; die Treibverluste werden durch ihn ausgeglichen. Mit zunehmendem Iridiumgehalt geht die Farbe von Rötlich über Violett in Schwarz über, den Glanz behaltend. Das abgeflachte Korn bleibt lange im Schmelzfluß.

Rhodium-Gold. Gewichtszu- und abnahme sind ähnlich wie bei der vorigen Kombination. Der rotviolette Farbton wird mit zunehmender Iridiummenge intensiver, schließlich treten schwarze Flocken auf und bei hohen Gehalten an Iridium scheidet sich letzteres schuppenartig auf dem rauhen, abgeflachten Korn ab.

Ruthenium-Gold. Nur kleinere Mengen an Ruthenium werden vom Gold aufgenommen und geben diesem einen violetten Ton. Höhere Gehalte werden rußartig abgesondert. Das Korn bleibt glatt und rund. Treibverluste und Bleirückhalt fallen weniger ins Gewicht als bei den vorgenannten Legierungen.

Osmium-Gold. Hier treten beim Treiben Verluste durch Verflüchtigung von gebildetem Osmium(8)-oxyd (OsO_4) sowie durch dabei mitgerissene Goldpartikel ein. Auch seigert Osmium aus und hinterläßt ein aufgeblähtes, goldfarbiges Korn.

Die jeweiligen Gewichtsänderungen sind im Original in Tabellen zusammengestellt und durch graphische Darstellung veranschaulicht.

Eine Methode zur Trennung von Rhodium und Iridium und zur Bestimmung beider Metalle bringt Raleigh Gilchrist[1]). Sie beruht auf der Reduktion des Rhodiums aus der schwefelsauren Sulfatlösung zu Metall mittels Titan(3)-chlorids. Eine doppelte Abscheidung genügt zur vollständigen Trennung vom Iridium.

I. Wada und T. Nakazono[2]) haben früher das Verhalten des Titan(3)-chlorids auf verschiedene Elemente studiert und beobachtet, daß Rhodium davon aus seiner Chloridlösung vollständig zu Metall reduziert wird, während Iridiumchlorid unverändert in Lösung bleibt.

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **9**, Nr. 489, S. 547 (1932). — [2]) Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **1**, 139 (1923); vergl. diese Ztschrft. **80**, 69 (1930).

Scheinbar ist aber von den Autoren nicht die Einwirkung dieses Reagenses auf eine Lösung beider Metalle untersucht worden, denn Gilchrist fand, daß in einem solchen Fall mehr als 10% des Iridiums mit dem Rhodium mitausfällt.

Er kommt nach folgender Arbeitsweise zu einer glatten Trennung:

Die Lösung beider Chloride wird in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht, der mit einem kurzstieligen Trichter bedeckt ist. Nach Zusatz von 10 *ccm* Schwefelsäure und 2—3 *ccm* Salpetersäure wird bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Man fügt noch etwas Salpetersäure zu, erhitzt, kühlt ab, gibt 20 *ccm* Wasser zu und dampft bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen ein. Die Lösung wird in ein glattes Becherglas gebracht, auf etwa 200 *ccm* verdünnt und gekocht. Hierauf wird tropfenweise eine 20%ige Titan(3)-chloridlösung zugesetzt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach rot gefärbt erscheint, etwa 2 Minuten gekocht und filtriert. Das Auswaschen des Rhodiums geschieht mit kaltem schwefelsäurehaltigen Wasser. Nun wird das Filter samt Inhalt in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht und mit 10 *ccm* Schwefelsäure zuerst gelinde, hernach stark erhitzt. Zur Zerstörung der organischen Substanz wird Salpetersäure, am besten rauchende, zugesetzt. Sollte keine vollständige Lösung des Rhodiums erfolgt sein, so filtriert man, behandelt nochmals mit 5 *ccm* Schwefelsäure und Salpetersäure und zersetzt die Nitrate wie vor.

Das Rhodium wird ein zweites Mal in der eben beschriebenen Weise gefällt, hierauf wie vorhin gelöst, die Lösung mit 20 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure versetzt und gekocht. Beim Verdünnen der Lösung soll sie rosa gefärbt sein. Aus der gegebenenfalls filtrierten, auf 400—500 *ccm* verdünnten, kochend heißen Lösung wird das Rhodium mit Schwefelwasserstoff gefällt: der Niederschlag wird abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen, im Porzellantiegel verascht, im Wasserstoffstrom geglüht, darin erkalten gelassen und gewogen.

Die vereinigten Filtrate vom Rhodium werden auf ein Volumen von 800 *ccm* gebracht, in Eis gekühlt und mit frisch bereiteter, kalter 6%iger Kupferronlösung versetzt. Der Titanniederschlag wird unter Anwendung von Filterfasern abgesaugt und mit gekühltem, schwefelsäurehaltigen Wasser, das etwas Kupferron enthält, gewaschen, im Fällungsgefäß mit wenig Salpetersäure zersetzt und letztere durch Abdampfen mit Schwefelsäure verflüchtigt. Man wiederholt die Titanfällung, vereinigt beide Filtrate und bringt deren Acidität mittels Natriumbicarbonats auf $p_H = 6$. In schwierigen Fällen erreicht man den Neutralpunkt unter Zuhilfenahme einer 0,4%igen Bromkresollösung. Wenn 1 Tropfen der Flüssigkeit mit dem Indikator einen schwachblauen Ton gibt, dann besitzt sie die gewünschte Acidität. Dann fügt man 20 *ccm* einer 10%igen Natriumbromatlösung zu und kocht die Lösung 20—25 Minuten. Das sich ausscheidende Iridiumdioxydhydrat wird auf dem Filter mit 1%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen, in einen Porzellantiegel gebracht, zur Vermeidung einer Verflüchtigung von Iridiumoxyd mit

gesättigter Salmiaklösung angefeuchtet, verascht und schließlich im Wasserstoffstrom geglüht. Vorsichtshalber wird der Metallschwamm noch mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, zuerst an der Luft, dann im Wasserstoffstrom geglüht und als Iridium gewogen. Diese Methode ist nur bei Abwesenheit anderer Metalle anwendbar. D. Brzeziner.

Zur Bestimmung von Kobalt im Magnetstahl und im Schnelldrehstahl wendet James I. Hoffman[1]) eine kombinierte Methode an, die sowohl für niedrige, besonders aber für hohe Kobaltgehalte geeignet ist. Die Hauptmenge des Eisens wird durch Ätherextraktion entfernt, der Rest Eisen von Chrom, Vanadin usw. wird durch Fällung mit Natronlauge und Natriumsuperoxyd getrennt. Das noch verbleibende Eisen, sowie Kupfer, wird aus schwach salzsaurer Lösung mit Kupferron entfernt; im Filtrat wird das Kobalt mittels α-Nitroso-β-Naphthols niedergeschlagen. Die Anwesenheit des Kupferrons stört die Kobaltfällung nicht. Bei der Untersuchung von Ferrokobalt oder Kobaltmetall ist es der Genauigkeit wegen vorteilhafter, schließlich zu elektrolysieren. Falls in den zu bestimmenden Proben mehr als 0,2 *g* Nickel und Mangan enthalten ist, empfiehlt der Verfasser statt des angegebenen Verfahrens die Zinkoxydtrennung, weil größere Mengen dieser Metalle mit Natronlauge und Natriumsuperoxyd einen zu voluminösen, schwer auswaschbaren Niederschlag geben, während bei der Anwendung von Zinkoxyd Nickel und Mangan in Lösung bleiben und nicht stören.

D. Brzeziner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Stettiner.

Stickstoffverbindungen. Als sehr empfindliches Reagens auf Hydrazine und analoge Verbindungen empfiehlt E. Montignie[2]) das Anhydrid der selenigen Säure. Dieses gibt, in 4%iger Lösung angewendet, mit Hydrazin in der Wärme einen roten Selenniederschlag, mit Phenylhydrazin in der Kälte zuerst eine rote Färbung, dann den Selenniederschlag (Empfindlichkeit 0,00025 *g* bei Anwendung von 5 *ccm* Reagens). Semicarbazid-chlorhydrat läßt sich bis zu 0,1 *mg*, Phenylsemicarbazid bis zu 1 *mg* nachweisen.

Pyrrol und Indol können nach E. Montignie[3]) nachgewiesen werden, indem man sie mit 8—10 Tropfen 10%iger seleniger Säure und 1 *ccm* konz. Salpetersäure kocht. Es tritt eine violette Färbung auf, die bis zu 0,00004 *g* Pyrrol und bis 0,00005 *g* Indol in reiner wäßriger Lösung erkennen läßt. Skatol gibt eine rote, bei Auslassung des Salpetersäure-

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper 8, Nr. 445, S. 659 (1932). — [2]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 127 (1932). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 689 (1932).

zusatzes eine violette Färbung. Tryptophan gibt in der Wärme die gleiche Gelbfärbung, die auch ohne selenige Säure mit Salpetersäure entsteht.

In Arylhydrazin-sulfosäuren bestimmt J. G. Wildenstein[1]) den Stickstoff nach folgendem Verfahren: In einen Kolben, der mit Kohlendioxyd-Zu- und -Ableitung und Tropftrichter versehen ist, gibt man 100 *ccm* einer Lösung, die 5 *g* $CuSO_4.5\,H_2O$ und 30 *ccm* 35%iger Salzsäure im *l* enthält. Eine Menge Arylhydrazin-sulfosäure, die 28 *mg* Stickstoff entspricht, wird in 5 *ccm* Wasser mit Ammoniak in Lösung gebracht. Man verbindet das Ableitungsrohr mit einem Nitrometer, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, erhitzt die Kupferlösung zum Sieden und läßt die Hydrazinlösung aus dem Tropftrichter zufließen. Der entstandene Stickstoff wird im Nitrometer aufgefangen und gemessen. Das Verfahren wurde an Naphthylhydrazin- und o- und p-Phenylhydrazinsulfosäure nachgeprüft.

Einem jodometrischen Verfahren zur Titration von Semicarbazid, das P. D. Bartlett[2]) ausgearbeitet hat, liegt die Gleichung

$$H_2NNH.CONH_2 + 2\,J_2 + H_2O \longrightarrow N_2 + CO_2 + NH_4J + 3\,HJ$$

zu Grunde. Der Verfasser konnte feststellen, daß die Geschwindigkeit der (bimolekularen) Reaktion von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängt und bei $p_H = 7$ einen für die praktische Anwendung genügenden Wert annimmt. Man gibt zu 20 *ccm* 0,5 m-Phosphatpufferlösung von $p_H = 7$ so viel 0,02 n-Jodlösung, daß nach der Reaktion ein Überschuß von 2,5 *ccm* verbleibt. Man gibt sodann eine aliquote Menge der zu untersuchenden Lösung zu und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Mit Semicarbazonen geht die Reaktion so langsam vor sich, daß die Titration des freien Semicarbazids nicht gestört wird.

Eine neue Reaktion zum Nachweis primärer cyclischer Amine[3]) bringt J. A. Sanchez[4]). Das Reagens wird durch Sättigung kalten Wassers mit Furfurol und tropfenweises Zugeben von Eisessig (5 Tropfen auf 10 *ccm* Furfurol) hergestellt. Dieses gibt mit den oben genannten Substanzen eine eosin- oder violettrote Färbung. Aliphatische Amine geben die Reaktion in keinem Fall. Mit Säuren substituierte NH_2-Gruppen müssen vor ihrem Nachweis mit Natronlauge hydrolysiert werden. Funktionelle Substituenten im Ring stören ebenso wie die Anwesenheit von Arsen und Antimon die Reaktion nicht. Die Reaktion wurde in erster Linie auf Arzneimittel angewendet.

Die Einwirkung des ultravioletten Lichtes benutzten H. Freytag und W. Neudert[5]) zum Nachweis des Pyridins einerseits, primärer aromatischer Amine andererseits. Bestrahlt man Pyridin mit der Quarzlampe, so entsteht unter Gelbfärbung eine bisher nicht identifizierte Substanz (von den Verfassern „Photopyridin" genannt), die mit verschiedenen primären Aminen charakteristische Färbungen gibt. Zum Nachweis des Pyridins eignet sich besonders β-Naphthylamin, das als

[1]) Anilinfarbenind. [russ.] Nr. 1, 37 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1662 (1932). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 2853 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 262 (1931). — [4]) Ann. Chim. anal. appl. [2] **14**, 152 (1932). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **135**, 15 (1932).

Hydrochlorid in heißer Lösung auf einem mit Pyridin getränkten und bestrahlten Streifen Filtrierpapier eine intensive carminrote Färbung erzeugt. Die Färbung ist gegen heißes und kaltes Wasser echt; sie wird von Säure nicht angegriffen und von Lauge nach Goldgelb verändert. In einer Tabelle haben die Verfasser die mit den verschiedensten primären aromatischen Aminen entstehenden Färbungen und deren spezifische Veränderung mit Säure und Lauge zusammengestellt.

H. Stettiner.

Ungesättigte Verbindungen. Zur Bestimmung von Butadien-1,3 und anderen gasförmigen Olefinen haben W. Ssorokin, A. Belikowa und O. Bogdanowa[1]) die Anwendbarkeit des Verfahrens von Wl. Ipatiew und N. Wittorf[2]) zur Bestimmung von Isopren geprüft. Die Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff lieferte bei 0 und 35° aus Propen Isopropylbromid und etwas Propylbromid, aus Buten-2 das Bromid (Sp. 90—91°), aus Methyl-2-propen-1 gleichfalls das Bromid (Sp. 92—93°), aus Butadien das Monobromid (Sp. 103°) und das Dibromid (Sp. 170—172°). Äthylen wurde nicht angegriffen.

Spuren von Kohlenoxyd in Äthylen zu bestimmen, hat vor allem Bedeutung für dessen Verwendung als Anästheticum. Hierzu greifen H. S. Booth und Madeline B. Campbell[3]) auf das colorimetrische Verfahren von R. R. Sayers, W. P. Yant und G. W. Jones[4]) zurück, das Hämoglobin und Pyrogallussäure benutzt. Es wird zunächst ein Verfahren zur Anreicherung des Kohlenoxyds angegeben. Diese erfolgt durch Fraktionieren bei vermindertem Druck in einer geeigneten Apparatur (Sp. des Kohlenoxyds —192°, des Äthylens —103,8°). Das zu prüfende Äthylen wird aus einer Bombe verdampft; mit flüssiger Luft wird ein bestimmtes Volumen, z. B. 25 *ccm*, in einem Gefäß kondensiert. Diese Menge läßt man wieder verdampfen und fängt mehrere Fraktionen auf, von denen die ersten alles Kohlenoxyd enthalten. Durch diese Anreicherung wird es der oben genannten Bestimmungsmethode zugänglich gemacht, sodaß noch 0,00024% CO im Äthylen nachgewiesen werden konnten.

Zur Bestimmung von Acetylenalkoholen haben W. Krestinski und Maria Kelbowskaja[5]) versucht, das Verfahren von Chavastelon[6]) zur Bestimmung von Acetylenkohlenwasserstoffen dadurch anwendbar zu machen, daß sie an Stelle des Silbernitrats Silberacetat benutzten. Die durch Anlagerung des Silbers an die ungesättigte Verbindung freiwerdende Salpetersäure ließ nämlich einen Niederschlag nicht entstehen oder löste ihn wieder. Von den untersuchten Acetylenalkoholen ließen sich kompliziertere wasserunlösliche mit Silberacetat bestimmen (geprüft an Diäthyl-acetylenyl-carbinol, Methyl-äthyl-acetylenyl-carbinol und Isopropyl-acetylenyl-carbinol). Die Arbeitsweise ist folgende: In einer

[1]) Journ. Rubber Ind. [russ.] **5**, 26 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103** I, 1932 (1932). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **55**, 1 (1897). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 131 (1932). — [4]) Journ. Franklin Inst. **196** 258 (1923). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 2371 (1931). — [6]) Compt. rend. **124**, 1367 (1897); **125**, 245 (1897); vergl. diese Ztschrft. **38**, 369 (1899)

Silberacetatlösung, die auf 1 Mol zu bestimmenden Alkohol 2 Mole Salz enthält, bringt man den in eine Ampulle eingewogenen und eingeschmolzenen Alkohol durch Zerdrücken der untergetauchten Ampulle zur Reaktion. Man filtriert vom Niederschlag ab, füllt Filtrat und Waschwässer zusammen auf ein bekanntes Volumen auf und titriert in aliquoten Flüssigkeitsmengen die in Freiheit gesetzte Essigsäure mit 0,01 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein. Die Erkennung des Umschlagspunktes erfordert einige Übung, da am Schluß der Titration Silberhydroxyd ausfällt und das Phenolphthalein unter diesen Umständen statt der Rosafärbung eine violettstichige Trübung zeigt.

Einfachere wasserlösliche Acetylenalkohole wie Dimethyl-acetylenyl-carbinol und Methyl-acetylenyl-carbinol konnten nur mit isobuttersaurem Silber gefällt werden. Die quantitative Bestimmung scheiterte daran, daß bei der Titration der Isobuttersäure, die mit Baritlauge und Ammoniak versucht wurde, das vorhandene isobuttersaure Silber die Erkennung des Endpunktes verhinderte.

Zur quantitativen Bestimmung des Acroleins bemerken E. V. Zappi und R. A. Labriola[1]), daß die Methode von N. Iwanow[2]) (Reduktion mit Natriumbisulfitlösung und jodometrische Titration) bei Konzentrationen nicht unter 0,37% bis 1,08% befriedigt; die Bromadditionsmethode gibt nur bei Konzentrationen über 10% brauchbare Werte.

Die Enolform weist E. V. Zappi[3]) durch das spezifische Reduktionsvermögen nach, das dieselbe für Mercuronitratlösung besitzt. Versetzt man die alkoholische Lösung einer enolhaltigen Substanz mit wäßriger Mercuronitratlösung, so scheidet sich — bei weniger enolhaltigen Substanzen erst in der Wärme — schwarzes metallisches Quecksilber in feiner Verteilung aus. Die Reaktion verläuft mit den folgenden Gruppen positiv: $-C(OH):CH-$, $-C(OH)=NH-$, $-C(SH)=NH-$, $=C=NH$, $O=C=NH$, $S=C=NH$, $R_2=C=N\overset{OH}{\diagup}=O$, $R-CH_2-CH=CH_2$, $R-CH_2-CH=CH-R$, $R-CH=CH-R$. Eine interessante Ausnahme bildet der Campher, der nur in Natriumäthylat gelöst oder in Gegenwart von Grignardreagens[4]) die Enolform bildet. H. Stettiner.

Sterine. Eine neue Farbreaktion der Sterine beschreibt E. Montignie[5]). Geringe Mengen Cholesterin, in Alkohol gelöst, geben in Gegenwart einiger Tropfen einer alkoholischen Lösung von Silicowolframsäure, bei gelinder Wärme eingedampft, eine schöne rotbraune Färbung. Die gleiche Reaktion geben Phytosterine, Stigmasterin und Ergosterin, wogegen α- und β-Cholesterylene und Cholestenon, Terpene, Terpentinöl, Eucalyptol, Campher und Borneol rötlichgelb bis orangerot färben. Menthol, Citronenessenz, Abietinsäure und andere Substanzen mit mehr-

[1]) Anales Asoc. quim. Argentina **18**, 243 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2188 (1931). — [2]) Arch. f. Hygiene **74**, 307 (1911). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 54 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 680 (1911). — [5]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 690 (1932).

kernigen Benzolringen reagieren nicht. Die Reaktion wird mit dem Vorkommen des Indolringes in den betreffenden Sterinen erklärt, da Indol selbst sie sehr intensiv zeigt.

Den Nachweis, daß das sogenannte Ergosterin aus Weizen mindestens 30% α-Dihydroergosterin enthält, führten M. C. Hart und H. Emerson[1]). Das wie üblich dargestellte und gereinigte Material wurde durch fraktionierte Krystallisation in vier Fraktionen (Ausbeute 86%) und die Mutterlauge zerlegt. Von jeder Fraktion wurde die spezifische Drehung gemessen. Diese beträgt für Ergosterin $[\alpha] = -132^0$, für α-Dihydroergosterin $[\alpha] = -20{,}4^0$ und lag für die vier Fraktionen zwischen -123 und -68^0. Da durch vollständige Reduktion je zweier Portionen der einzelnen Fraktionen zum α-Ergostenol die Abwesenheit dritter Sterinarten erwiesen war, konnten die Verfasser das obige Ergebnis aus diesen Zahlen berechnen. H. Stettiner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

H. Brückner. W. Forst. K. Fresenius.

Technische Analyse. Verschiedenes. Über die technisch durchführbare Einstellung eines beliebigen Luftfeuchtigkeitsgrades einschließlich der Hochtrocknung von Luft und der Kohlensäureabsorption hat vor längerer Zeit J. Obermiller[2]) eingehend berichtet. Wir verweisen auf das leicht zugängliche Original.

Zur Messung langsamer Gasströme hat D. H. Killeffer[3]) eine neue Meßmethodik vorgeschlagen. Diese beruht auf folgendem Prinzip. Dem Gas wird mittels eines Heizkörpers eine bestimmte, elektrisch gemessene Energiemenge zugeführt. Durch Messung der Temperatursteigerung kann bei bekannter spezifischer Wärme darauf die Gasgeschwindigkeit nach der Formel

$$F = \frac{(V + A + K)}{[S\,(T - T_0)]}$$

errechnet werden. Darin bedeutet F die kg Gas/Stde., V die an der Heizspirale angelegte Spannung, A die gemessene Stromstärke, S die spezifische Wärme des Gases, T_0 die ursprüngliche Gastemperatur, T die Temperatur des Gases hinter der Heizspirale und K die Zahl 0,860. Die Thermometer müssen eine Einteilung bis auf $0{,}1^0$ besitzen. Einzelheiten der kompendiösen Apparatur sind in der Originalarbeit ersichtlich.

Auf die Anwendbarkeit der Ultrafiltration für kolloidchemische, analytische und bodenkundliche Arbeiten hat

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 1077 (1932). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **37**, 904 (1924); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **62**, 392 (1923). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 97 (1932).

W. Hoffmann[1]) hingewiesen. Die Bedeutung der Ultrafiltration für die chemische Bodenanalyse beruht vornehmlich darauf, daß die zeitraubende Kieselsäureabscheidung fortfällt, indem man nach dem Salzsäureaufschluß die Lösung verdünnt, abkühlen läßt und darauf sofort durch ein Membranfilter filtriert. Die Operation ist die von G. Jander[2]) beschriebene.

Nach dieser Arbeitsweise wird die Kieselsäure bis auf 0,03—0,05%, berechnet auf trockenen Boden, zurückgehalten[3]).

Mit Ultrafeinfiltern kleinster Porengröße gelang es dem Verfasser ferner, kolloidgelöste Humussäuren zu filtrieren. Daraus wird in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeiten geschlossen, daß es sich bei den Humussäuren um echte Säuren mit ausgesprochener Kolloidnatur handelt.

Siebanalysen von Holzschliff mit Untertrennung in Holzmehl und gröbere Fraktionen verschiedener Faserlängen haben K. Dittrich und W. Boos[4]) durchgeführt. Aus den erhaltenen Fraktionen wurden Papierbogen hergesteilt; bei diesen ergaben sich Festigkeitsunterschiede im Bereich von 900—5400 *m* Reißlänge. Ebenso schwankte die Aufnahmefähigkeit dieser einzelnen Fraktionen für Kaolin zwischen 16,6 und 62,8%.

Für die Rationalisierung der Methoden zur chemischen Analyse anorganischer Kolloide hat P. M. Ssadowski[5]) folgende Vorschläge veröffentlicht:

Die Bildung der kolloiden Metazinnsäure bei der Analyse von Zinn-Eisengemischen läßt sich dadurch verhindern, daß die überschüssige Salpetersäure mit Alkali neutralisiert wird. Die Lauge wird dem heißen Gemisch unter kräftigem Umrühren zugefügt, wodurch die Metazinnsäure nahe dem Neutralisationspunkt quantitativ in Gelform ausflockt und das Eisen als Hydroxyd ausfällt, während das Blei in Lösung bleibt. Bei hohen Eisengehalten empfiehlt es sich, um die Fällung des Eisens quantitativ zu gestalten, durch Zugabe von Reinzinn die Ausgangsprobe auf ein Zinn-Eisenverhältnis von 1:1 anzureichern.

Bei eisenfreien, Kupfer enthaltenden Verzinnungen ist die salpetersaure Lösung so lange mit Lauge zu versetzen, bis der Niederschlag schwach blau gefärbt erscheint. Letzterer enthält sodann das gesamte Zinn und Kupfer, während das Blei in Lösung verbleibt.

Diese Methode läßt sich im Prinzip auch zur Ausfällung der Kieselsäure bei der Analyse von Silicaten anwenden. Nach Lösen der Alkalicarbonatschmelze in Salpetersäure neutralisiert man die siedende Lösung mit Lauge, wodurch quantitativ neben der Kieselsäure Eisen und

[1]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **24**, 33 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **61**, 145 (1922). — [3]) Hinsichtlich der Bestimmung der Kieselsäure vergl. H. Hart, diese Ztschrft. **74**, 49 (1928). — [4]) Wochenbl. f. Papierfabr. **63**, Sonder-Nr. 23 A 31, Nr. 26, 498 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 947 (1932). — [5]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 926 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 256 (1932).

Aluminium ausgeflockt werden, die darauf durch Behandeln des Niederschlags mit Salzsäure wieder leicht von der Kieselsäure abgetrennt werden können. H. Brückner.

Bodenuntersuchung. Einen neuen Apparat für colorimetrische Untersuchungen beschreibt M. Wallooh[1]). Das Besondere daran ist, daß die die Vergleichslösungen enthaltenden Röhren nicht einzeln eingesetzt zu werden brauchen, sondern durch einfache Drehung eines Haltestativs in das Gesichtsfeld der optischen Vorrichtung gebracht werden können[2]).

Die colorimetrische Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure im Boden führt der Verfasser folgendermaßen aus: 2,5—10 *ccm* des mit 1%iger Citronensäurelösung hergestellten Bodenauszugs werden in ein 100 *ccm*-Kölbchen pipettiert, mit destilliertem Wasser bis auf 75 *ccm* verdünnt und mittels einer automatischen Pipette mit 10 *ccm* Molybdän-Schwefelsäure versetzt. Dann fügt man, ebenfalls mit einer automatischen Pipette, 2 *ccm* Reduktionsmittel (Sulfithydrochinon) hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach gründlichem Durchschütteln werden die Kölbchen 6 Stunden lang in ein Wasserbad von 50° gesetzt. Die Färbung der Lösung tritt je nach der Konzentration schneller oder langsamer ein. In gleicher Weise werden die Standardlösungen angesetzt, unter Benutzung einer Natriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt. Dies geschieht am besten gleichzeitig, wenn genaue Ergebnisse erzielt werden sollen. W. Forst.

Asphalt, Bitumen, Paraffin. In einem Vortrag über Prüfeinrichtungen für Asphaltbaustoffe berichtet D. M. Wilson[3]) über die Abweichungen der englischen Prüfmethoden von den kontinentalen. Penetration und Duktilität werden nochmals nach einer Erhitzung des Asphalts auf 200° geprüft. Die Viscosität wird in einem elektrisch geheizten Englerviscosimeter bei 200° bestimmt. Die Korngröße und Zusammensetzung der mineralischen Bestandteile wird teils durch Auswägen der verschiedenen Siebanteile, teils im sogenannten Fluorometer (für kleinste Korngröße) bestimmt. Aus farbigen Mischungen wird das Bitumen mittels Schwefelkohlenstoffs ausgezogen, worauf das Lösungsmittel durch Erwärmen auf dem Wasserbad und auf dem Ölbad bei 105°, bezw. 130° C entfernt wird. Durch den sogenannten „hardness number test", bei welchem das Haftenbleiben einer bestimmten Anzahl von Filterblättern bei einem bestimmten Druck an dem Asphaltstück maßgebend ist, wird der Härtegrad bestimmt. Die Penetration wird mit einem Stahldorn von 6,35 *mm* Durchmesser mit abgeschliffenem quadratischen Ende bei einem Druck von 100 *kg/qcm* bei 25°, ausgedrückt in $^1/_{100}$ *cm*, gemessen.

[1]) Die Phosphorsäure **2**, 765 (1932). — [2]) Den gleichen Vorteil bietet das Röhrchengestell von G. Lockemann, W. Ulrich und Th. Kunzmann, vergl. diese Ztschrft. **94**, 350 (1933), bei dem die Vergleichsröhren durch einfache Verschiebung in das Gesichtsfeld gebracht werden. — [3]) Petroleum **28**, Nr. 43 Asphalt u. Straßenbau 1—4 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3982 (1932).

Zum Nachweis von Pech und Teer in Asphalt, Bitumen und Schutzanstrichen schlägt P. Mecke[1]) vor, das in beiden Produkten enthaltene Phenol nach Hidden zu identifizieren (Diazotierung mit Paranitranilin).

Die Trennung von Bitumen aus den bituminösen Albertasanden durch heißes Wasser beschreiben K. A. Clark und D. S. Pasternack[2]). Der Säuregehalt der bituminösen Sande muß vorher neutralisiert werden, wenn die Auswaschung wirkungsvoll sein soll. Calciumhydroxyd und Magnesiumhydroxyd sind besonders störend; Lehm wirkt der Trennung am stärksten entgegen.

Eine Notiz über eine Kurzmethode zur Unterscheidung von bituminösen Stoffen geben H. Basler und J. Miegl[3]). Aus der zu untersuchenden Substanz wird zunächst eine 10%ige Dispersion in Schwefelkohlenstoff (Stammlösung) und daraus eine ebensolche 10%ige in Petroläther (gefällte Lösung) hergestellt. Nach erfolgter Sedimentation (deren Ausmaß und Geschwindigkeit verschieden ist und welche zu verschiedenen Korngrößen führt) und nochmaligem Aufschütteln wird je 1 Tropfen der Stammlösung und der gefällten Lösung auf Filtrierpapier gebracht. Es ergeben sich hierbei charakteristische Bilder, die sich sowohl in der Form und Art, als auch in der Farbe der entstehenden Ringe und Kreise voneinander unterscheiden. Die Methode eignet sich zur raschen Unterscheidung von Naturasphalten, Erdölasphalten, minderen Petrolpechen, Teerprodukten usw. Sie nimmt höchstens 30 Minuten in Anspruch.

Über eine neue Methode der Paraffinbestimmung in Asphalten berichten Jakob Müller und D. Wandycz[4]). Der Asphalt wird zunächst mit zwischen 30° und 40° übergehendem Benzin behandelt. Asphaltene und Carbene scheiden sich aus, Paraffin, Harze und Öle bleiben in Lösung. Nach Abtrennung der ungelösten Anteile wird das Benzin abgetrieben und das Zurückbleibende in heißem Pyridin gelöst. Durch langsame Abkühlung auf 0° scheidet sich das Paraffin aus dieser Lösung aus. Geringe, mitausgeschiedene Verunreinigungen werden durch Aufkochen der benzoligen Lösung des Paraffins mit einem Entfärbungsmittel beseitigt. Die erhaltenen Zahlen sind wesentlich höher als die nach der Marcussonschen Methode[5]) gefundenen.

Über die Bestimmung des Erweichungspunktes als Betriebsmethode der Paraffinbewertung berichten E. Dawidson und S. v. Pilat[6]). Der Erweichungspunkt einer Paraffinfraktion ist nicht allein von dem Erstarrungspunkt, sondern auch von dem Fließpunkt des niedrigst schmelzenden Anteils abhängig. Die Verfasser bestimmten den Erweichungspunkt nach der Ring- und Kugelmethode.

[1]) Teer u. Bitumen **30**, 284 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2574 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. **24**, 1410 (1932). — [3]) Kolloid-Ztschrft. **59**, 345 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2403 (1932). — [4]) Asphalt u. Teer **32**, 708 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3334 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 428 (1922). — [6]) Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 261 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1799 (1931).

Das Paraffin wird bei einer Temperatur von 3—4° über dem Erstarrungspunkt in Ringe eingefüllt, die auf einer mit der gleichen Paraffinsorte eingeriebenen Glasplatte ruhen. Nach dem Erstarren springt der Ring bei leichtem seitlichen Druck von der Glasplatte ab. Man bringt ihn in den Ring- und Kugelapparat, legt die Kugeln auf die Ringe auf, setzt das Ganze in ein Gefäß mit destilliertem Wasser und erwärmt nach 30 Minuten mit einem Temperaturanstieg von 1° je Minute. Bei der Erweichungstemperatur fallen die Ringe samt den Kugeln aus dem Metallring (innerhalb 0,2—0,4°).

Durch fraktionierte Krystallisation von Paraffinmustern aus Aceton wird bewiesen, daß die Differenz zwischen dem gefundenen und dem normalen Erstarrungspunkt ein tatsächliches Maß für die Schärfe der Fraktionierung abgibt. Sie ist um so kleiner, je enger die Paraffinfraktion, d. h. je einheitlicher das Produkt ist. W. Forst.

Betriebsstoffe. Über die Bestimmung von Gummi in Gasolin, eine Hochtemperaturmodifikation der Luftstrommethode, berichteten M. J. Mulligan, W. G. Lovell und T. A. Boyd[1]). Es handelt sich um eine auf dem Verfahren von E. B. Hunn, H. G. M. Fischer und A. J. Blackwood[2]) beruhende Methode. Als Aufnahmegefäß dient ein Becher aus hitzebeständigem Glas von 100 *ccm* Inhalt, der völlig rein und trocken ist. Dieser sitzt in einem sonst vollkommen geschlossenen Flüssigkeitsbad mit Rückflußkühler. Er ist mit Asbestpappe isoliert und wird mittels einer elektrischen Heizplatte erwärmt. Als Badflüssigkeit dient Äthylenglykol, Sdp. 200°. Dieses nimmt leicht Wasser aus der Luft auf. Der Rückflußkühler ist deshalb mit einem Trockenrohr versehen. Der Luftstrom streicht zunächst durch ein Woll- oder Glaswollfilter, einen Strömungsmesser, dann durch eine Heizschlange im Innern des Bades und danach über die Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit. 50 *ccm* Gasolin dienen für eine Probe. Der Luftstrom wird auf 1 *l* je sec ± 10% eingestellt. Das Gasolin soll in 5—10 Minuten verdampft sein; der Becher wird dann noch 15 Minuten in dem Bad belassen. Nach dem Abkühlen wird gewogen. Die Ergebnisse werden in *mg* Gummi je 100 *ccm* Gasolin angegeben.

Die Verfasser geben dann einen Vergleich der verschiedenen im Gebrauch befindlichen Methoden. Es ergab sich, daß die Hochtemperatur-Luftstrommethode, die Heißtropfmethode und die Dampfofenmethode ähnliche Werte ergeben; diese Werte sind halb so groß wie die nach der gewöhnlichen Luftstrommethode und der 100°-Tropfenmethode erhaltenen. Die modifizierte Luftstrommethode lieferte dazwischenliegende Zahlen.

Bei den nach der eigenen Methode erhaltenen Rückständen ist durch weitere Trocknung bei 150° C während einiger Stunden keine weitere Gewichtsabnahme festzustellen. Unterwirft man dagegen die Rückstände von der gewöhnlichen Luftstrommethode der modifizierten

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 351 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 150 (1932).

Luftstrom- und der 100°-Tropfmethode nach der anfänglichen Trocknung im Luftstrom einer weiteren Trocknung, so kann man Gewichtsverminderungen bis zu 4% nach 45 Stunden bei 150° C, und bis zu 10% nach 45 Stunden bei 180° C feststellen.

Benutzt man statt Luft Stickstoff oder Kohlendioxyd, so tritt eine wesentliche Verschiebung der Werte auf.

Die Änderung der Luftstromgeschwindigkeit bedingt erst von 1 *l* je sec aufwärts nur noch geringe Veränderungen der Werte.

Die Bildung des Gummis ist wesentlich von den Versuchsbedingungen abhängig, Es ist deshalb notwendig, möglichst die Verhältnisse der Verdampfung im Motor bezüglich Temperatur und Schnelligkeit der Verdampfung zu reproduzieren.

Wird ein gummibildendes Gasolin mit einem von gummibildenden Substanzen freien Gasolin versetzt, so verdampft ein Teil der im ersteren enthaltenen gummibildenden Substanz mit, d. h. der Betrag an Gummi wird wesentlich niedriger gefunden.

Die vergleichenden Untersuchungen über den Harztest von Motortreibstoffen von G. Haim[1]) ergaben, daß zwischen der Abdampfmethode von F. Knöttner[2]) (Abdampfen von 200 *ccm*; der Rückstand soll nicht mehr als 10 *mg* betragen) und dem Verfahren von R. Brunschwig und L. Jacqué[3]) (100 *ccm* Benzollösung werden auf dem Wasserbad 1 Stunde erwärmt, das Benzol wird durch einen Luftstrom 2 *l*/min verdampft, der Rückstand nach Trocknung bei 105° gewogen) keine Unterschiede bestehen. Es ist deshalb die Methode von Knöttner wegen ihrer leichteren Durchführbarkeit vorzuziehen.

Die quantitative Bestimmung der organischen Basen in einem Berginisierungsöl führt J. M. Pertierra[4]) so aus, daß er dieselben mit 5%iger Schwefelsäure herauslöst und nach Zusatz von Kalilauge zur schwefelsauren Lösung mit Äther extrahiert.

W. Forst.

Einen Beitrag zur Bestimmung der Humussäuren in den Ligniten liefern I. Ubaldini und F. Magaldi[5]). Danach gibt die Methode von W. Fuchs und O. Horn[6]) zur Bestimmung der Huminsäuren und Humate in Kohlen keine quantitativen Ergebnisse. Die neue Methode der Verfasser zur Bestimmung der freien und Gesamthuminsäuren in Ligniten beruht auf der Ermittlung der mit Calciumacetat und -carbonat von dem Brennstoff entwickelten Kohlensäuremenge. W. Forst.

Cellulose und Cellulosederivate. Die Silberzahl der Cellulose, nach K. Götze[7]) bestimmt, ergibt nach den Angaben von Brissaud[8])

[1]) Brennstoffchemie **13**, 128 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1994 (1932). — [2]) Brennstoffchemie **11**, 432 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2707 (1931). — [3]) Compt. rend. **189**, 486 (1929). — [4]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 792 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 165 (1933). — [5]) Annali Chim. Appl. **22**, 340 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3507 (1932). — [6]) Brennstoffchemie **11**, 372 (1930). — [7]) Melliands Textilber. **8**, 624, 696 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 1912 (1927). — [8]) Memorial Poudres **24**, 245 (1930/31); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2762 (1932).

keine genauen Werte. Die Oxydationswirkung der Silberacetatlösung wird durch die gebildete Säure herabgesetzt. Ferner wird die Reduktion des Silberhydroxyds wahrscheinlich nicht durch ursprünglich vorhandene reduzierende Gruppen der Cellulose bewirkt, sondern durch Substanzen, die bei der Reaktion infolge einer Zersetzung der Cellulose entstehen. Die Oxydation darf daher nur bei einem bestimmten p_H-Wert ausgeführt werden. Der Verfasser gibt dafür folgende Vorschrift:

2,5 *g* getrocknete Cellulose werden in einem Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad erwärmt. Dann werden 50 *ccm* siedende Silberlösung (10 Teile Silbernitrat, 7 Teile Natriumacetat, 1000 Teile Wasser) zugefügt. Das Gemisch wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von kaltem Wasser wird abgesaugt und gewaschen. Das ausgeschiedene Silber wird in Salpetersäure gelöst und mit Rhodanidlösung (0,01—0,02 n) bestimmt.

Über Reaktionen zur Unterscheidung von Oxy- und Hydrocellulose berichtet E. Baur[1]). Beide Körper geben im allgemeinen ähnliche Reaktionen. Beim Abkochen von angegriffener Faser mit 3%iger Natronlauge zeigt schwachgelbe Lösung und stärker gelbe Faser Hydrocellulose, das umgekehrte Verhältnis Oxycellulose an. Mit Fehlingscher Lösung reagiert Hydrocellulose stärker als Oxycellulose, gleiche Faserschwächung vorausgesetzt (bei Leinen ist die natürliche Reaktion der Faser mit Fehlingscher Lösung zu bedenken). Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung reagiert oxydierte Cellulose stärker als hydrolysierte; mit Neßlers Reagens wird erstere gelbschwarz, letztere nur orangebraun. Diaminfarben ziehen nicht auf überbleichte Faser, aber auf säuregeschädigte; umgekehrt färben basische Farbstoffe Oxycellulose stark an. Neocarmin W gibt an oxydierten Stellen rötliche, an neutralen Stellen blaue Farbe, sofern die Faserschwächung nur 50% beträgt. Oxycellulose kann gut an der Bildung von rotviolettem Goldpurpur durch Zinnchlorid ($SnCl_2$) und Goldchlorid ($AuCl_3$) erkannt werden; auch alkalisch behandelte Ware gibt noch diese Reaktion, Hydrocellulose nicht. Leinen gibt auch ungebleicht starke Färbung, sodaß nur hohe Grade von Oxydation erkennbar sind. Die Goldpurpurreaktion ist überall da anwendbar, wo Fehlingsche Lösung und Neßlers Reagens wegen Alkalibehandlung des Präparats versagen.

Über die volumetrische Bestimmung des Schwefels in der Viscose mittels Benzidinchlorhydrats berichtet L. Tanfani[2]). Die Viscose wird in alkalischer Lösung mit Perhydrol behandelt, wodurch der Schwefel zu Schwefelsäure, bezw. Natriumsulfat oxydiert wird.

In dieser Lösung bestimmt man die Schwefelsäure titrimetrisch mit Benzidinchlorhydrat nach der Methode von Wolf Johannes Müller und Karl Dürkes[3]).

---

[1]) Deutsche Färberztg. **68**, Nr. 35, Textilchemiker u. Colorist **13**, 57 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2261 (1932). — [2]) Seta artific. **4**, 87 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 157 (1933). — [3]) Diese Ztschrft. **42**, 477 (1903).

Ein Halbmikroverfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten beschreiben E. Berl und W. Kunze[1]). Die Methode ist auf der von W. Will[2]) aufgebaut, bei der das Nitrat in einem im Ölbad auf 135° C erhitzten Glasbehälter zersetzt wird und die entstehenden Stickoxyde mittels Kohlendioxyds durch ein glühendes Kupferrohr gespült und dort zu Stickstoff reduziert werden. Von dort gelangt das Gasgemisch in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer. Der in der Zeiteinheit entstehende Stickstoff dient als Maß für die Stabilität. Die Verfasser haben die Methode auf Halbmikromaßstab umgestellt. Vor allem legen sie größten Wert auf die Konstanz der Zersetzungstemperatur und des Kohlendioxydstromes.

Das Zersetzungsgefäß befindet sich in der Bohrung eines elektrisch geheizten Kupferblockofens, der mittels eines Thermoregulators genau auf Versuchstemperatur gehalten wird.

0,5 *g* des zu untersuchenden Nitrats werden auf einer Siebplatte gleichmäßig auf 20 *mm* Schichtdicke zusammengepreßt und in das Zersetzungsgefäß eingeführt. Dann wird die Apparatur mit luftfreiem Kohlendioxyd durchspült. Letzteres wird in einem Kippapparat entwickelt, dessen Säure dauernd durch Kohlendioxyd aus einem zweiten Kippapparat entlüftet wird. Es strömt durch zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure, wärmt sich auf Versuchstemperatur an, belädt sich mit den abgespaltenen Stickoxyden und tritt in den Reduzierofen ein, der in einem auf dunkle Rotglut erhitzten Verbrennungsrohr eine Kupferspirale enthält. Der elementare Stickstoff wird in einem 10 *ccm* fassenden Mikroazotometer über Kalilauge aufgefangen. Die Menge des durchgeleiteten Kohlendioxyds wird mittels eines Feinregulierhahnes konstant auf 25 *ccm* je Minute gehalten.

Es ist vorteilhaft, vor jeder Bestimmung die Ermittlung des Verpuffungspunktes des zu untersuchenden Nitrats festzustellen. Für über 175° C verpuffende Substanzen ist 135° C, für unter 175° C verpuffende Substanzen sind Temperaturen von 130° abwärts die geeignete Versuchstemperatur. W. Forst.

Textilwaren, Leder. Zur Beurteilung der Veränderungen an Gewebefärbungen verwendet W. G. Ssewerski[3]) an Stelle der bisherigen Bestimmung des Tons, der Helligkeit und Sattheit (Deckfähigkeit) von Färbungen lediglich die einfache und schnelle Bestimmung mit neunzehn mit dem Stufenphotometer geprüften grauen Farbstreifen verschiedener Helligkeit, die mit für technische Zwecke genügender Genauigkeit den Änderungsgrad der Färbungen anzeigen.

Eine Laboratoriumsmethode zur Prüfung der Walkechtheit von Farbstoffen, bezw. damit gefärbter Wolle hat Bertil A. Ryberg[4]) ausgearbeitet. Der zu prüfende Farbstoff wird auf ein

[1]) Angew. Chem. **45**, 669 (1932). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **14**, 743, 774 (1901). — [3]) Wiederaufbau Textilind. (russ.) Nr. 4, 50 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 679 (1933). — [4]) Americ. Dyestoff Reporter **21**, 662 u. 675 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 679 (1933).

schlauchförmig gestricktes Gewebe aus bester Kammgarnwolle (Nr. 2,8 s) von bestimmten Dimensionen aufgefärbt. Das eine Schlauchende wird mittels verzinnter Haspen verschlossen; der so entstehende Sack wird mit Gewebestücken aus fünf verschiedenen Faserarten sowie mit vier Kugeln von 19 *mm* Durchmesser aus rostfreiem Stahl beschickt, das offene Ende mit gleichen Haspen verschlossen und das Ganze zusammen mit einer Seifenlösung in ein geeignetes Glasgefäß eingebracht. Auf 3 *g* Wollstoff kommen 6 *ccm* Seifenlösung, welche 30 *g* U.S.P. NaOleat und 12 *g* Soda im *l* enthält; das Gefäß wird bei 32° in der Waschmaschine „Launder-Ometer" ½, 1½, 4½ Stunden mit 42 Touren/Minute bewegt.

Nach Festlegung der Methode wurden 42 Standardfarbstoffe verschiedener Walkechtheit ausgewählt. Die höchste Klasse 3 läßt alle Fasern, auch Seide, weiß, Klasse 2 färbt nach 1½ Stunden Seide etwas an, Klasse 1 nach ½ Stunde Seide etwas, Wolle ganz leicht. Schlechtere Farbstoffe sind nicht walkecht. Die American Association of Textile Chemists and Colourists schlägt vor, die Walkechtheit gegen fünf wichtige Faserarten: Seide, Wolle, Viscose, Baumwolle, Acetatseide in dieser Reihenfolge anzugeben, sodaß eine Wertbezeichnung statthaben kann wie z. B. „Xylen Walkblau BL als 12333", d. h. schlecht gegen Seide, mäßig gegen Wolle, gut gegen die drei anderen.

Nachprüfung der Methode durch sechs große Farbstoff-Firmen ergab gute Übereinstimmung.

Über die Bestimmung von Säuren in Wolle und den Entwurf neuer Methoden dazu haben S. R. Trotman und G. N. Gee[1]) gearbeitet. Es kommen hier in Betracht H_2SO_3, H_2SO_4, HCl, H.COOH und CH_3COOH. Von Einfluß ist die Tatsache, daß Wolle nicht nur basische Eigenschaften hat, sondern auch Säuren aus wäßrigen Lösungen bindet und sie zähe festhält; da also einfaches Waschen oder Ausziehen mit Lösungsmitteln nicht befriedigend zum Ziel führt, sind indirekte Methoden angezeigt. Die Verfasser prüfen die bekannten Methoden und geben Verbesserungsvorschläge.

1. Die Methode: Behandeln mit Ammoniaküberschuß und Zurücktitrieren des Überschusses ist unzuverlässig, da die Wolle Ammoniak bindet. Dafür wird die Anwendung von Triäthylamin vorgeschlagen, welches nicht in dem Umfang von Wolle aufgenommen wird und den Vorzug hat, mit heißem Wasser ausgewaschen werden zu können, was bei Ammoniak zu Verlusten führen würde.

2. Die Natriumbicarbonat-Methode: Zusatz einer gemessenen Menge 0,1 n-$NaHCO_3$-Lösung, Abgießen, Auswaschen der Wolle, Erwärmen der vereinigten Flüssigkeiten mit gemessenem Überschuß von 0,1 n-Natronlauge und Zurücktitrieren gibt ebenso genaue Resultate wie die Triäthylamin-Methode.

[1]) Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher Textile Rev. 68, 463 (1932).

3. Die Magnesiumcarbonat-Methode: Hier wird Magnesiumcarbonat in Wasser suspendiert, mit der Wolle erhitzt, abgegossen und die Wolle mit Wasser ausgewaschen; nach Auffüllen der vereinigten Flüssigkeiten zu bestimmtem Volumen wird die aufgenommene Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt. Da die Wolle auch Natriumsulfat enthält, so wird dieses mit der freien Schwefelsäure mitbestimmt.

4. Die Terephthalsäure-Methode ist sehr zuverlässig: Eine gewogene Menge Wolle wird mit einem bekannten Volumen Natriumterephthalatlösung behandelt, auf 60° erwärmt und 3 Stunden lang stehengelassen; die Lösung wird abgegossen, die Wolle mit Wasser gewaschen und gepreßt; die vereinigten Flüssigkeiten werden filtriert. Ein gemessener Überschuß von 0,1 n-Schwefelsäure wird zugegeben, die Flüssigkeit wieder filtriert und das Filtrat mit 0,1 n-Natronlauge und Bromphenolblau als Indikator titriert.

5. Woodmanseys Methode gründet sich auf die Verteilung der Säure zwischen zwei unmischbaren Lösungsmitteln, hier Wolle und Wasser; dabei sind augenscheinliche Schwierigkeiten vorhanden, abgesehen von der Tatsache, daß selten ein Muster von säurefreiem Tuch verfügbar ist.

6. Die Verfasser schlagen weiter zunächst eine Natriumacetat-Methode vor. Eine mineralsäurehaltige Wolle wird beim Zusammenbringen mit einer genügenden Menge Natriumacetat aus diesem Essigsäure freimachen, welche sich zwar nicht gut durch Auswaschen, wohl aber durch Destillation im Dampfstrom abtrennen und im Destillat titrieren läßt. Schweflige Säure kann direkt durch Destillation im Dampfstrom in eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd oder in Bromwasser übergetrieben werden; im Destillat bestimmt man die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium.

7. Calciumcarbonat-Methode: Jede Säure macht aus Calciumcarbonat Kohlendioxyd frei, welches in eine bekannte Menge 0,1 n-Bariumhydroxydlösung eingeleitet wird. Man kocht das Muster in einem Kjeldahlkolben mit kohlensäurefreiem Wasser und zugesetztem Calciumcarbonat 15 Minuten lang und titriert das überschüssige Bariumhydroxyd mit 0,1 n-Salzsäure und Phenolphthalein als Indikator zurück. Auch diese Methode ist zuverlässig.

Nachweis und Bestimmung oxydierter Fettsäuren in Garnen und Kreppgeweben sind Gegenstand einer Untersuchung von Giovanni Baroni[1]). Da sich aus Viscosegarnen, die durch Behandlung mit Leinöl-Benzollösungen mit Leinöl beladen sind, das oxydierte Leinöl durch Lösungsmittel nicht wieder völlig entfernen läßt, behandelt der Verfasser zur Bestimmung der Reste trocknender Öle und ihrer Oxydationsprodukte in Schlichte [Bestimmung der Oxysäuren nach W. Fahrion[2])] die Fäden 1 Stunde lang mit siedender Lösung von neutraler Marseiller Seife und bestimmt in der Seifenlösung nach der

[1]) Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta **2**, 100 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2020 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **31**, 227 (1892).

Zersetzung mit Salzsäure die Oxyfettsäuren. Die Oxydation des Leinöls auf den Garnen verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch; bei 110° C ist nach 1 Stunde fast das Maximum der Oxydation erreicht.

Über die Erkennung mercerisierter Baumwolle mit Hilfe des Fluorescenz-Mikroskops teilt E. Grünsteidl[1]) mit, daß durch Fortschritte in der Konstruktion der Apparatur für Fluorescenzphotographie und für die Betrachtung von Fluorescenzfarben im Dunkelfeld eine Unterscheidung von Faserstoffen wesentlich gefördert worden ist. Es werden in Abbildungen und Beschreibungen die wesentlich verbilligten Strahler für ultraviolettes Licht nach Reichert-Naitinger, Wien, beschrieben, welche auf dem Prinzip der Eisenbogenlampe aufgebaut und mit Kondensoren und Küvetten aus Uviolglas ausgestattet sind, wodurch die Belichtungszeiten für Photographie von über 2 Stunden auf 4—5 Minuten herabgesetzt werden konnten; damit werden nunmehr auch Dreifarbenaufnahmen ermöglicht. Da die Farben der sekundären Fluorescenzstrahlung am schönsten an Trockenpräparaten auftreten, so legt man die zu untersuchenden Fäden und Garne einfach ohne Einbettungsmittel trocken zwischen zwei Objektträger (im Interesse größerer Helligkeit nimmt man solche aus Uviolglas); die Dicke der Objektträger stört bei den verhältnismäßig schwachen Vergrößerungen nicht. Man bringt zu den zu untersuchenden Fäden rohes Vergleichsmaterial auf den Objektträger und beobachtet die Unterschiede. Rohe Baumwolle fluoresciert hellbläulichweiß, rohe mercerisierte stumpf graugelb, gebleicht mercerisierte bläulichgrau. Färbt man mit Eosin extra die mercerisierten und die unmercerisierten Muster gelb, so fluoresciert das mercerisierte intensiv gelb, während das rohe kaum veränderte Fluorescenz gegenüber ungefärbten Mustern zeigt. Die Färbung geschieht, indem man ein Stück des Probegarns mit einem rohen Vergleichsgarn auf 2—3 Minuten in eine verdünnte Lösung von Eosin extra einlegt, dann unter dem Strahl der Wasserleitung kräftig abspült, durch Pressen zwischen Filtrierpapier rasch trocknet und beobachtet. Es ist möglich, diese Probe mit Hilfe des Stufenphotometers von Zeiss für quantitative Messungen auszuwerten. Diese Anfärbemethode versagt aber bei der Untersuchung gebleichter und gebleicht mercerisierter Waren.

Über die Analyse beschwerter Seide berichtet R. T. Meese[2]). Nach einer Kritik früherer Vorschläge gibt er folgende Methode an.

Ein Streifen von der vollen Breite des Stoffs von 3—5 *g* Gewicht wird bei 105—110° C zum konstanten Gewicht (± 1%) getrocknet (wenn das Muster lose auf einem Uhrglas ausgebreitet im elektrischen Ofen steht, sollte es innerhalb 1—1½ Stunden trocknen); es wird dann in ein trocknes Wägeglas gebracht, im Exsiccator erkalten gelassen und gewogen. Gewicht = A.

---

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Textilind. **35**, 383 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2261 (1932). — [2]) Bureau Standards Journ. Research. Paper **9**, Nr. 498, 679 (1932).

Zur Entfernung des löslichen Appreturmaterials wird das Muster für je 2 Minuten in zwei 30 *ccm*-Portionen Diäthyläther von Zimmertemperatur getaucht und nach jedem Eintauchen mit der Hand ausgequetscht. Dann wird es ebenso mit zwei Portionen von je 30 *ccm* Äthylalkohol bei 50—60° C behandelt, endlich in das 90—100fache seines Gewichtes an destilliertem Wasser von 65—70° C 20 Minuten lang eingetaucht, mit der Hand ausgedrückt und durch Eintauchen für je 1½ Minuten in drei frische Portionen destillierten Wassers von 65—70° C gespült und nach jedem Spülen mit der Hand ausgedrückt, schließlich wie zuvor bei 105—110° C getrocknet und gewogen.

Gewicht $B = \frac{(A-B) \cdot 100}{A} = \%$ lösliches Appreturmaterial, auf Trockensubstanz berechnet.

Das fester haftende Appreturmaterial (eigentliche Beschwerung) wird entfernt, indem a) das Muster 20 Minuten lang in das 90—100fache seines Gewichtes einer Lösung, welche 2% Fluorwasserstoffsäure und 2% Salzsäure enthält, bei 55° C (± 1° C) eingetaucht und damit behandelt wird. [Zur Herstellung der Säuremischung werden gleiche Raumteile 4%iger (± 0,1%) Fluorwasserstoffsäure und 4%iger (± 0,1%) Salzsäure zusammengegossen.] Die Flüssigkeit wird abgegossen und das Muster mit zwei Portionen destillierten Wassers von 55—60° C gespült, indem nach jedem Spülen mit der Hand ausgedrückt wird. b) Die Behandlung mit frischer Säure und das Ausspülen wurden wiederholt. c) Die Behandlung wird wiederholt mit einer 2%igen Sodalösung an Stelle der Säurelösung. d) und e) Die Behandlung mit Säurelösung wird dann noch 2mal wiederholt. f) Das Muster wird dann einige Male mit destilliertem Wasser gespült und wie vorgeschrieben getrocknet: Trockengewicht = C. Vorausgesetzt, daß nun alles Material, außer Seidenfibroin entfernt worden ist (siehe weiter unten die Vorschrift für die Aschenbestimmung) ergibt sich:

$\frac{C \cdot 100}{A} = \%$ Seidenfibroin, auf Trockengewicht berechnet,

$\frac{(A-C) \cdot 100}{A} = \%$ Gesamtbeschwerungsmittel, auf Trockengewicht berechnet.

Letzteres ist also alles außer Seidenfibroin. Das Beschwerungsmittel ist hinreichend entfernt, wenn auch die Stufen b) und c) weggelassen werden, aber diese Stufen sind für die völlige Trennung des Beschwerungsmittels nötig. Als Kontrolle für die Vollständigkeit der Extraktion ist eine Aschenbestimmung des Fibroins ratsam, die zweckmäßig in einem gut ziehenden Muffelofen ausgeführt wird. Übersteigt der Aschengehalt 0,2%, so sollte er von dem für C gefundenen Wert abgezogen werden.

Von den Einzelangaben über die Apparatur (für Serienuntersuchungen usw.) sei nur erwähnt, daß man die Pipette zum Abmessen der Säure ebenso wie das Becherglas durch Aufsaugen, bezw. Füllen und wieder Auslaufenlassen von geschmolzenem Ozokeritparaffin mit einem Schutzüberzug versieht; das Ansaugen geschieht mittels Gummischlauchs

und Wasserluftpumpe. (Bei dieser Gelegenheit wird erwähnt, daß bester Schutz gegen und bei Verätzungen der Haut eine konz. Boraxlösung ist.) Es folgen noch Angaben über die Ermittlung der einzelnen Bestandteile der anorganischen Beschwerungsmittel, die nach bekannten Methoden geschieht. Man verbrennt das mit Na_2CO_3 getränkte, getrocknete Seidenzeug über einem mit Salzsäure gefüllten Gefäß, in das die Asche hineinfällt, und untersucht die Lösung.

Über die Prüfung von gefärbtem Leder (Hutleder) auf hautschädigende Stoffe haben T. Callan und N. Strafford[1]) Mitteilungen gemacht. Sie bedienten sich im wesentlichen der Methoden, die H. E. Cox[2]) bei der Prüfung gefärbter Pelze benutzt hat, und teilen die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in ausführlichen Tabellen mit, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen werden muß.

Sie verwendeten folgende Coxsche Reagenzien:

1. Nitrose Säure: 0,2 *ccm* 2 n-Salzsäure + 0,5 *ccm* 0,5 n-Natriumnitritlösung.

2. Die Lösung von 1. wird, nachdem sie 2 Minuten in der Kälte gestanden hat, zu einer Mischung von 4 *ccm* 0,05 n-β-Naphthollösung und 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zugefügt.

3. Bromwasser ist tropfenweise zuzusetzen.

4. Phenol und Hypochlorit: 0,1 n-Natronlauge, genügend, um die Lösung sehr schwach alkalisch gegen Brillantgelbpapier zu machen, 1 *ccm* 5%iger Phenollösung, 2—5 Tropfen verdünnter Natriumhypochloritlösung.

5. p-Dimethylaminobenzaldehyd: 0,2 *ccm* 2 n-Salzsäure, 1 *ccm* des Reagenses.

6. Ferrichlorid: 1 Tropfen der Ferrichloridlösung.

Weitere Angaben: 7. Anilin und Dichromat: 0,5 *ccm* 1%iger Lösung von salzsaurem Anilin. 1 Tropfen 2%iger Kaliumdichromatlösung.

8. Natriumhypochlorit: 0,1 n-Natronlauge, genügend, um eine schwache Reaktion gegen Brillantgelbpapier zu geben, und 1 *ccm* verdünnter Natriumhypochloritlösung.

9. Diazobenzol-p-sulfosäure: 1 *g* reines, krystallisiertes, essigsaures Natrium und 1 *ccm* 0,05 n-Diazobenzol-p-sulfosäurelösung.

Die Untersuchungsergebnisse sind vorsichtig auszuwerten, da Irrtümer durch die Einflüsse der Gerbstoffe möglich sind; diese Einflüsse werden bei gefärbtem Leder oft herabgemindert, da die löslichen Gerbstoffe durch den Färbeprozeß vielfach zum größeren Teil entfernt werden. Soll auf Diamine geprüft werden, so sind für Lederauszüge nur die Reagenzien 2, 5, 6, 7 und 9 zu verwenden. Das empfindlichste Reagens ist Nr. 5, welches noch 0,01% p-Phenylendiamin (auf Leder berechnet) in einem gefärbten, Gerbstoffe enthaltenden Lederauszug nachweisen

[1]) Analyst **56**, 625 (1931). — [2]) Analyst **54**, 694 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 455 (1933).

läßt. Reagens 7 läßt eine ähnliche Menge feststellen, aber nur, wenn Reagens 6 nachweist, daß mehr als Spuren Gerbstoff zugegen sind. Die Reagenzien 2, 5 und 9 zeigen etwa 0,02% m-Diamin in einem ähnlichen Auszug an. Diese Grenzempfindlichkeit der verschiedenen Reagenzien bestimmt sich nach der Anwesenheit der Gerbstoffmenge (angezeigt durch Reagens 6) und durch das Färbematerial des Leders. Zweckmäßig sind Kontrollprüfungen mit Zusätzen bekannter geringer Mengen der betreffenden Diamine. Es wird noch vorgeschlagen, die Diamine mit Benzol oder mit 0,1 n-Salzsäure (mit 1%iger Essigsäure ist es nicht gelungen) auszuziehen oder p- und m-Phenylendiamin durch Destillation im überhitzten Dampfstrom aus alkalischer Lösung abzutrennen. Letzteres ist jedoch nur statthaft, wenn nicht normal stabile Farbstoffe vorhanden sind, welche bei dieser Behandlung Diamine abspalten können. Über die Rolle, welche Chromverbindungen als Ursache der Hautentzündungen spielen können, wird erwähnt, daß vegetabil gegerbtes Leder bis zu 10% seines Gewichts Chromat aufnehmen kann, daß aber vielfach Chromverbindungen in solchen Ledern beobachtet worden seien, ohne daß Hautschäden entstanden wären; auch sei die Hautempfindlichkeit individuell verschieden und es bestehe ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung zwischen Chromisalzen und Chromaten oder Dichromaten. Im erwähnten Fall hatte man im Lederauszug lösliche Chromate oder Chromsäure gefunden.

Über die Prüfung von farbigem Bekleidungsleder auf die Gegenwart von Reizstoffen berichtet auch D. Jordan Lloyd[1]). Wenn gefärbtes Leder oder Pelzwerk Hautentzündungen hervorruft, so liegen oft Farbstoffe vor, an deren Aufbau vor allem Paraphenylendiamin, ferner die m-Verbindungen und m-Toluylendiamin beteiligt sind. Typisch wirken die halboxydierten Zwischenstufen derselben in Verbindung mit anderen Farbstoffkomponenten. Verfahren zu ihrer Erkennung wurden von Cox und von Callan und Strafford[2]) entwickelt. Diese Arbeiten wurden vom Verfasser gemeinsam mit Phillips und Humphrey fortgesetzt. Die Gegenwart toxischer Stoffe wurde durch Applikation auf menschliche Haut festgestellt. Hierauf wurden die zu prüfenden Leder meist mit sehr starker Salzsäure behandelt, wodurch die Diamine und Aminophenole in Salze übergeführt wurden; zur Entfernung der vegetabilischen Gerbstoffe wurde mit Benzol ausgezogen und alkalisch gemacht; dabei wurden auch die Stickstoffbasen mit Benzol ausgezogen; sie wurden sodann in verdünnter Salzsäure klar und farblos gelöst. Aus Chrom- und Semichromleder konnten stets Spuren von Chromaten extrahiert werden, doch sind weniger als 0,14 *mg/qcm* im Hinblick auf eine Hautreizung als harmlos anzusehen. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß vegetabil gegerbtes und Semichromleder Chromate fester binden und nach längerem Lagern vor der Extraktion stärker zurückhalten als Chromleder. K. Fresenius.

[1]) Leather World **24**, 20, 98 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3374 (1932). — [2]) Siehe das vorhergehende Referat.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert. W. Dehio.

Alkaloide. Über neue Methoden zur Untersuchung homöopathischer Aconitum- und Gelsemiumpräparate veröffentlicht H. Neugebauer[1]) einen Beitrag. Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der homöopathischen Urtinktur von Aconitum napellus verfährt man wie folgt: Zu 30 *g* Tinktur fügt man 1 *ccm* Salzsäure, vertreibt auf dem Wasserbad den Alkohol, spült mit Wasser in einen Scheidetrichter, versetzt mit 35 *ccm* Äther und schüttelt 3 Minuten. Nach der Trennung filtriert man 25 *g* der ätherischen Lösung, verdampft den Äther, nimmt den Rückstand mit 1 *ccm* Alkohol und 5 *ccm* Wasser auf und titriert mit 0,1 n-Salzsäure nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrotlösung. Zum Identitätsnachweis der Aconitumpräparate eignet sich bis zu einem gewissen Grad die Capillarluminescenzanalyse. Die Dilution gibt ein Capillarbild, das im oberen Bild satt braun, im unteren hell bräunlich gefärbt ist. Noch in der D 3 ist ein schmaler brauner Streifen wahrnehmbar.

Der Alkaloidnachweis in der Urtinktur von Gelsemium sempervirens erfolgt ähnlich der für Aconitum angegebenen Methode. Man legt etwa 3 *ccm* 0,1 n-Salzsäure vor, verdampft den Äther restlos und titriert mit 0,1 n-Kalilauge zurück. Für die Berechnung legt man den Faktor 0,03322 an Stelle des theoretischen Wertes von 0,03222 zugrunde. Der Identitätsnachweis der Potenzen ist luminescenzanalytisch einfach auszuführen.

Zur Bestimmung des Santonins in Pflanzenteilen veröffentlicht P. S. Massagetow[2]) eine neue Methode; da die in der Literatur beschriebenen Verfahren, auch die im Arzneibuch vorgeschriebene Methode von Katz, keine genauen Werte liefern. 5 *g* der zerkleinerten Pflanzensubstanz werden mit 1 *g* gelöschtem Kalk verrieben und mit 250 *ccm* Wasser 10 Minuten gekocht, dann wird durch einen Büchnertrichter filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das noch warme Filtrat wird in einem Scheidetrichter mit 20 *ccm* Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird mit 50, 30, 25 und 20 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden in einen anderen Scheidetrichter filtriert und mit 50 *ccm* einer 4%igen Natronlauge ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird mit 0,1—0,2 *g* Tierkohle geschüttelt und in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben filtriert. Das Chloroform wird auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand in 1—2 *ccm* Alkohol gelöst und mit 100 *ccm* kochendem Wasser versetzt; die Lösung wird auf 50—70 *ccm* eingekocht und an einem kühlen Ort zur Krystallisation hingestellt. Nach 16—24 Stunden filtriert man, trocknet Filter und Kolben bei 100°, löst die Krystalle in wenig Chloroform und dampft die Lösung in einem gewogenen Kolben ab; der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Zu dem erhaltenen Santonin wird die im Filtrat gelöst gebliebene

[1]) Apoth. Ztg. **45**, 80 (1930). — [2]) Arch. der Pharm. **270**, 392 (1932).

Menge (0,0002 *g* je 1 *ccm*) hinzugezählt. Die Summe, mit 20 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt.

Über die gravimetrische Bestimmung des Santonins im Semen-contra[1]) berichten M. M. Janot und R. Mouton[2]). Nach einer Kritik der bisherigen Methoden wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 *g* gepulverte Samen werden in einem Mörser mit 4—8—10 *ccm* Ammoniak (10%ig) angerieben, bis die Masse zusammenhaftet, dann wird etwa 12 Stunden an der Luft getrocknet. Die Masse wird sodann in einem Kolben mit 100 *ccm* Benzol ½ Stunde extrahiert und die Flüssigkeit abfiltriert. Von einem aliquoten Teil wird das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert; die letzten Spuren werden bei etwa 100° vertrieben; der Rückstand wird mit 40 *ccm* 15%igem Alkohol aufgenommen und ¼ Stunde am Rückflußkühler extrahiert. Hierauf wird in ein gewogenes Gefäß filtriert und der Rückstand mit 4—6 *ccm* 15%igem Alkohol heiß nachgewaschen. Das Gefäß wird kühl und im Dunkeln aufbewahrt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. In 24 Stunden krystallisiert das Santonin aus. Die überstehende Lösung gießt man sorgfältig durch ein gewogenes Filter ab, wäscht Rückstand und Filter mit kaltem Wasser, trocknet das Gefäß und das Filter bei 100° 1 Stunde, läßt im Exsiccator abkühlen und wägt. Das Gewicht von Gefäßinhalt + Filtergewichtszunahme + Korrektionsfaktor 0,0006 je *g* Filtrat (bedingt durch die Löslichkeit des Santonins in 15%igem Alkohol) gibt die Santoninmenge im aliquoten Teil.

A. P. Snessarew[3]) gibt folgende volumetrische Methode zur Bestimmung von Narcotin, Santonin und anderen die Lactongruppierung enthaltenden Verbindungen an: Eine Menge, die 0,3—0,6 *g* Narcotin entspricht, wird gewogen und mit 15—20 *ccm* 0,1 n-alkoholischer Kalilauge bis zum Verdampfen des Alkohols erwärmt. Zum Rückstand werden 15—20 *ccm* Wasser und 10—15 *ccm* Äther hinzugefügt; hierauf wird die ätherische Lösung in Gegenwart von Alkaliblau mit 0,1 n-Salzsäure titriert.

Über die Bestimmung der Lobelia-Alkaloide berichten W. Peyer und F. Gstirner[4]). Die steigende Nachfrage nach Herba Lobeliae und das Fehlen einer Alkaloidbestimmung im D.A.B. 6 veranlaßte die Verfasser, alle bekannten Methoden zur Bestimmung des Lobelins durchzuprüfen und das beste Verfahren festzustellen. Auf Grund der ausgeführten Versuche wird folgende Methode empfohlen:

10 *g* grob gepulverte Droge werden in einer 200 *ccm*-Arzneiflasche mit 100 *g* Äther und 7 *g* Ammoniak versetzt und bei ½stündiger Mazeration oft und kräftig geschüttelt. Dann wird der Äther durch einen mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter von etwa 9 *cm* ⌀ durch Watte in eine 150 *ccm*-Flasche filtriert. Durch Aufgießen von einigen *ccm*

[1]) So im Chem. Zentrbl. Gemeint ist wohl Semen cynae. Die Schriftleitung. — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. **37**, 337 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 823 (1931). — [3]) Journ. chem. Ind. (russ.) **8**, 161 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1036 (1931). — [4]) Arch. der Pharm. **270**, 44 (1932).

Wasser auf den Brei im Trichter verdrängt man den Äther. Von 70 *g* ätherischer Flüssigkeit (= 7 *g* Droge) wird der Äther in einem 250 *ccm*-Kolben vollkommen abdestilliert; der Kolben wird nach dem Erkalten gewogen. Dann löst man den Rückstand in 10 *ccm* Äther, fügt 30 *ccm* Salzsäure (1 Teil 25%ige Salzsäure + 99 Teile Wasser) hinzu, schwenkt den Kolben einige Male kräftig um und vertreibt den Äther auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten ergänzt man das Gewicht der Flüssigkeit auf 35 *g* mit Salzsäure (1 + 99) und filtriert durch ein Faltenfilter (⌀ = 10 *cm*). 30 *g* Filtrat (= 6 *g* Droge) werden mit 10%igem Ammoniak schwach alkalisiert und 3mal mit je 25 *ccm* Äther je 2 Minuten lang ausgeschüttelt; die ätherische Flüssigkeit wird durch ein glattes Filter (⌀ = 7 *cm*) in einen 200 *ccm*-Kolben filtriert. Dann destilliert man den Äther auf dem Wasserbad ab, löst den Rückstand in 10 *ccm* Alkohol, fügt 25 *ccm* Wasser und 3 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Farbenumschlag. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,03372 *g* Alkaloide, berechnet auf Lobelin.

Die Alkaloide in Tinctura Lobeliae können auf folgende Weise bestimmt werden:

50 *g* Tinktur werden in einem 300 *ccm*-Destillierkolben im Vakuum bei 30—40° auf einige *ccm* eingeengt. Der Rückstand wird in 10 *ccm* Salzsäure (1 Teil 25%ige Salzsäure + 99 Teile Wasser) aufgenommen und durch ein glattes Filter von 7 *cm* ⌀ in einen Scheidetrichter filtriert. Der Kolben und das Filter werden noch 3mal mit je 5 *ccm* Salzsäure (1 + 99) ausgewaschen. Mit den vereinigten salzsauren Lösungen verfährt man wie oben für die 30 *g* salzsauren Filtrats angegeben worden ist.

Über die colorimetrische Strychninbestimmung in den Arzneibuchpräparaten berichtet A. François[1]). Als Vergleichslösung dient eine Lösung, welche in 1000 *ccm* 0,02 *g* Strychninsulfat enthält. Die zu prüfende Flüssigkeit wird soweit verdünnt, daß der Strychningehalt ungefähr 0,04 *g* in 1000 *ccm* beträgt. In vier möglichst gleichen Reagensgläsern werden 1—4 *ccm* Vergleichslösung mit Wasser auf genau 4 *ccm* ergänzt. Ein fünftes gleiches Reagensglas dient zur Aufnahme von 4 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit. In jedes Glas werden 4 *ccm* Salzsäure und 2—3 *g* Zinkamalgam gegeben. Dann werden die Proben zum Sieden erhitzt. Die Reaktion läßt man 6 Minuten andauern. Zu den hierauf in gleichnumerierte Gläser abgegossenen Flüssigkeiten gibt man nach dem Erkalten je 1 Tropfen einer Lösung von Natriumnitrit (1:1000) hinzu, schüttelt um und vergleicht nach ½ Minute die Farbe. Zur Einstellung auf gleiche Farbtiefe verdünnt man, wenn nötig, mit Salzsäure (1:2). E. Schubert.

Einen Beitrag zur sogenannten Murexidreaktion, in dem er auf Unterscheidungsmerkmale dieser Reaktion bei Kaffein und Theophyllin einerseits und bei Theobromin andererseits aufmerksam macht, gibt L. Ekkert[2]). Die eigentliche Murexidreaktion, die bekanntlich häufig

[1]) Bull. soc. pharm. Bordeaux **68**, 158 (1930). — [2]) Pharm. Zentralhalle **72**, 481 (1931).

zum Nachweis der Harnsäure benutzt wird, besteht in der Rotfärbung, die der Abdampfrückstand der mit Salpetersäure behandelten Harnsäure beim Befeuchten mit Ammoniak gibt, wobei sich das Ammoniumsalz der Purpursäure bildet. Nun geben aber sowohl Kaffein als auch Theophyllin und Theobromin auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel dieselbe Reaktion, wobei aber bei Kaffein und Theophyllin das Ammoniumsalz der Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) entsteht, während bei Theobromin das Ammoniumsalz des Dimethylalloxantins gebildet wird. Diese Reaktion des Kaffeins und Theophyllins wäre also richtiger als Tetramethylmurexidreaktion und die des Theobromins als Dimethylmurexidreaktion zu bezeichnen. Eine Unterscheidung des Kaffeins und Theophyllins von Theobromin läßt sich herbeiführen, wenn man auf die roten Verbindungen gewisse Alkaloide wirken läßt.

Die Versuche ergaben, daß bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure als Oxydationsmittel und Behandlung des durch Ammoniak erzeugten roten Trockenrückstandes mit einigen Tropfen Wasser, Kodein oder Äthylmorphin und konz. Schwefelsäure sich die Flüssigkeit bei Kaffein und Theophyllin kornblumenblau bis azurblau färbt, während bei Theobromin eine blauviolette Färbung auftritt. Die Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man etwa 0,01 *g* der Substanz mit 10 Tropfen 5%iger Wasserstoffperoxydlösung und 1 Tropfen 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne bringt und den Trockenrückstand[1]) mit 3 bis 5 Tropfen Wasser, etwa 0,01 *g* Alkaloid und darauf mit 0,5 *ccm* konz. Schwefelsäure mischt, wobei dann die Reaktionsflüssigkeit die oben erwähnten Färbungen annimmt.

Um einen noch sicher als hellrosa erkennbaren Rückstand zu erhalten, genügen zur Ausführung der Murexidreaktion selbst noch 0,05 *mg* Kaffein, Theophyllin oder Theobromin.

Hinsichtlich der verschiedenen Farbnüancen, die mit diesen drei Substanzen bei Behandlung der unter Verwendung verschiedener Oxydationsmittel (am besten eignet sich H_2O_2) erhaltenen Rückstände mit dem obengenannten Reaktionsgemisch entstehen, sei auf die Originalarbeit verwiesen. W. Dehio.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius.

Arsen. Über die Verteilung des Arsens im Organismus nach perkutaner Resorption therapeutischer Dosen hat L. Fuchs[2]) Studien angestellt.

Er fand eine Lokalisierung vor allem in der Leber (bis zu 1 *mg*%), aber auch im Gehirn. Auch im Herz und in der Milz wird Arsen aufgespeichert, nicht aber in der Lunge. Die Hauptmenge des bei Be-

[1]) In dieser Vorschrift ist von Ammoniak keine Rede, während dessen Anwendung vorher angegeben ist. W. D. — [2]) Deutsch. Ztschrft. f. die ges. gerichtl. Med. **19**, 280 (1932).

handlung mit Arsensalben zugeführten Arsens wird mit dem Harn wieder abgeschieden. Kurz nach Beendigung der Salbenbehandlung fand sich im Harn von 24 Stunden nur weniger als 1 *mg*.

Die Befunde stimmen mit den Angaben von I. Bang über die Ablagerung von Arsen in den Organen bei oraler Zuführung überein.

Fuchs weist dann noch darauf hin, daß bei therapeutischer Arsenbehandlung in den Knochen verhältnismäßig viel Arsen (6 *mg*%) aufgespeichert werden kann. Dieser Befund mahnt zur Vorsicht bei der Beurteilung der Arsenbefunde in den Knochen exhumierter Leichen in gerichtlichen Fällen.

L. van Itallie[1]) hat (mit A. Harmsma und Steenhauer) Untersuchungen über den Arsengehalt von Haaren und Nägeln angestellt.

Bei gesunden Personen fand sich in 100 *g* Haaren 0,03 *mg* Arsen, gegen 2,2 *mg* bei einem an Arsenvergiftung Gestorbenen.

Aus dem Arsengehalt der einzelnen Haarabschnitte kann man auf die Zeit, die seit der Zuführung des Arsens verflossen ist, schließen. Um solche Untersuchungen auszuführen, muß man möglichst viel Haar (in gleicher Richtung liegend) sammeln und dann die einzelnen Zonen untersuchen. Zum Aufschluß wird Oxydation mit Schwefelsäure und Salpetersäure empfohlen.

In 100 *g* Nägel einer Person, an der ein Giftmordversuch verübt worden war, fanden sich 2. nach 17 Tagen 11, nach weiteren 13 Tagen 13 *mg* Arsen.

Bei einem an Arsenvergiftung Gestorbenen fanden sich in den ganzen Nägeln 0,35 *mg* in 100 *g*.

L. Schwarz und W. Deckert[2]) geben eine Zusammenstellung ihrer Befunde über den Arsengehalt von Urin, Kot, Haaren, Finger- und Zehennägeln mit den Literaturangaben über den gleichen Gegenstand, und zwar sowohl in bezug auf Normalpersonen als auch auf in Arsenbetrieben beschäftigte Personen, im letzteren Fall auch über die Schwankungen während der Aufnahmezeit und das Abklingen nach derselben. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß die Arbeiter in Arsenbetrieben, auch trotz aller Schutzmaßregeln, erhebliche Arsenmengen, und zwar durch die Atmung aufnehmen. Diese finden sich namentlich im Urin und den Hautanhängen. Im Stuhl sind die Arsenmengen nicht erheblich.

A. F. Lerrigo[3]) hat im Anschluß an einen speziellen Vergiftungsfall eine Literaturzusammenstellung über die Bildung flüchtiger Arsenverbindungen durch auf arsenhaltigen Gegenständen wachsende Schimmelpilze veröffentlicht, auf die hier speziell hingewiesen sei. Er spricht seine Überzeugung dahin aus, daß Penicillium brevicaule je nach den Wachstumsbedingungen verschiedene flüchtige Arsenverbindungen bilden

[1]) Pharm. Weekbl. **69**, 1134 und 1145 (1932); durch Chem. Zentrbl. **130**, II 3754 (1932). — [2]) Arch. f. Hyg. **106**, 346 (1931); siehe auch diese Ztschrft. **88**, 7 (1932). — [3]) Analyst **57**, 155 (1932).

könne. Er hatte gehofft, die Methode zum biologischen Nachweis von Arsen[1]) mit Penicillium brevicaule nachprüfen und ausarbeiten zu können. Mit den ihm zur Verfügung stehenden Kulturen gelang es ihm aber nicht, flüchtige Arsenverbindungen zu erhalten. Er ist deshalb der Ansicht, daß die Kulturen ihre Fähigkeit, flüchtige Arsenverbindungen zu bilden, verlieren können und nur unter besonderen Kulturbedingungen wirksam sind: Diese Ansicht wird durch eine Veröffentlichung von B. Gosio[2]) gestützt, der darauf hinweist, daß die Probe mit Hyphomyceten ausgeführt werden muß, die sich in voller Entwicklung befinden, und daß man sich bei negativem Ausfall an arsenhaltigem Material von der Wirksamkeit der Kultur überzeugen muß.

Zu dem von Lerrigo erwähnten Sonderfall teilte R. H. Ellis[3]) mit, daß er in den vom Schimmel befallenen Teilen der Tapete nur $^1/_4$ des Arsengehaltes fand, den eine unverschimmelte Stelle der Tapete aufwies. Der Mörtel (aus Koksklein und Kalk) war wesentlich arsenreicher als die Tapete. W. Fresenius.

Über den pharmakologischen Nachweis von Giften hat H. Führer[4]) Studien angestellt. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Versuche an Mäusen und Fröschen, denen die zu prüfenden Objekte in Mengen von $^1/_2$—1 *ccm* subkutan injiziert wurden, der Maus unter die Rückenhaut, dem gleich schweren Grasfrosch in den Brustlymphsack. Der Verfasser konnte feststellen, daß für jedes Glykosid und ebenso für jedes Alkaloid ein bestimmtes Verhältnis der Giftigkeit zwischen Maus und Frosch besteht, so daß man aus diesem Index einen Schluß auf das in Frage kommende Gift ziehen kann. Gegen Nicotin ist auch der Blutegel sehr empfindlich. Für die Versuche müssen die Gifte z. B. aus Leichenteilen extrahiert und gereinigt werden.

Leichenteile sind möglichst sofort nach der Sektion mit der doppelten Gewichtsmenge Alkohol zu übergießen. Bei der Reinigung Ammonsalze oder Kalisalze anzuwenden, erklärt der Verfasser für ungeeignet. Die zu injizierenden Lösungen sollen blutisotonisch und völlig neutral sein.

Auf die Einzelheiten des Verhaltens einiger Gifte und die bei den Versuchstieren beobachteten Erscheinungen kann ich hier nicht näher eingehen. Ich verweise dieserhalb auf das Original.

W. Fresenius.

Konservierung von Leichenteilen. Über die Wirkung von Mitteln zur Konservierung von Leichenteilen bei der Untersuchung auf Chloralhydrat, Phenol und Jod haben L. W. Rising und E. V. Lynn[5]) Versuche angestellt mit 1. Alkohol, 2. Formaldehyd, 3. Mercurichlorid, 4. arseniger Säure und 5. Balsamierungsflüssigkeit.

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **39**, 479 (1900); **41**, 137 (1902); **43**, 136 (1904). — [2]) Abt. Geb. d. Auslandskunde Hamburg Univ. **26** RD. Mediz. 2; durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 2190 (1928). — [3]) Analyst **57**, 163 (1932). — [4]) Arch. der Pharm. **269**, 176 (1931). — [5]) Journ. Americ. Pharm. Assoc **20**, 9 (1931) und **21**, 138 (1932); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2369 (1931) und **103**, I, 3093 (1932).

Bei Chloralhydrat konnten nach 7 Monaten 41—91% wiedergefunden werden, 1 erwies sich am schwächsten. Bei Phenol erwies sich 1 als bestes Mittel, nach 1 Jahr wurden noch 85% wiedergefunden, 3 und 4 wirkten schwächer, 2 wirkte fast nicht konservierend. Bei Jod tritt der Verlust sofort ein, wenn nicht mit 1 konserviert wird. 3 und 4 wirken hier kaum.

Dieselben Autoren[1]) geben in einer weiteren Abhandlung an, daß Morphin und Cocain entgegen der bisherigen Auffassung in Leichenteilen erhalten bleiben und daß ihr Nachweis durch die üblichen Konservierungsmittel nicht gestört wird.

Auch Quecksilber und Blei können, wie dieselben Autoren[2]) mitteilen, nach längerer Zeit aus Leichenteilen vollständig wiedergewonnen werden, einerlei, ob eines der obengenannten Konservierungsmittel benutzt wurde oder nicht.

A. Goudswaard[3]) fand, daß Formalin die Verflüchtigung von Blausäure nicht verhindert. W. Fresenius.

Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen. E. Kahane[4]) hat zur Zerstörung der organischen Substanzen eine Methode angegeben, die auf der Einwirkung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure beruht und die sich als sehr wirksam erwiesen hat.

R. Fabre und E. Kahane[5]) haben Untersuchungen darüber angestellt, ob bei dieser Art des Aufschließens, bei der 475 *g* Dämpfe entweichen, nicht die Gefahr von Verlusten der zu bestimmenden Elemente besteht. Sie führten die Reaktion in einem Kolben mit eingeschliffenem Aufsatz aus. In dem Aufsatz war einerseits ein Hahntrichterrohr, andererseits ein mit Kühler umgebenes Dampfableitungsrohr eingeschmolzen, so daß die entweichenden Dämpfe kondensiert werden konnten.

Die Verfasser fanden bei Versuchen mit bekannten Mengen, die organischem Material beigemengt waren, daß Kupfer, Mangan und Chrom in dem Rückstand im Zersetzungskolben in unveränderter Menge vorhanden sind, Arsen und Quecksilber dagegen sind bei der ursprünglichen Art der Ausführung in nachweisbaren Mengen flüchtig. Bei Arsen lassen sich die Verluste vermeiden, wenn man bei der Zerstörung mit Salpetersäure und Schwefelsäure auch während des Eindampfens kontinuierlich konzentrierte Salpetersäure eintropfen läßt und dann eine Mischung von $^1/_3$ Salpetersäure (D 1,39) und $^2/_3$ Perchlorsäure (D 1,66) ebenfalls tropfenweise einfließen läßt. Bei dieser Arbeitsweise ist stets ein Überschuß nitroser Verbindungen vorhanden, so daß auch lokal keine Reduktionen bis zu dem Grad eintreten können, daß sich Arsentrichlorid verflüchtigen

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 334 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3278 (1932). — [2]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 225 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3755 (1932). — [3]) Pharm. Tijdschrift vor Neederland Indië **9**, 200 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1943 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 160 (1933). — [5]) Ann. Chim. anal. appl. **15**, 49 (1933).

kann. Außerdem vollzieht sich bei dieser Art des Vorgehens die Zerstörung der organischen Substanz rascher und regelmäßiger.

Bei Quecksilber läßt sich die Verflüchtigung während des Aufschlusses nicht vermeiden. Man muß es deshalb aus den Dämpfen wieder abscheiden.

Wie die Verfasser im Anschluß an ihre Versuche erwähnen, hat A. Policard[1]) gezeigt, daß sich bei der mikroskopischen Untersuchung von Kieselsäureablagerungen in der Lunge die Perchlorsäure zur Zerstörung des Gewebes eignet, so daß die Silicatpartien klarer hervortreten. Weiter weisen sie darauf hin, daß nach Beobachtungen von L. Lematte, G. Boinot, E. Kahane und Frau M. Kahane[2]) bei der Zerstörung mittels Perchlorsäure die ausgeschiedene Kieselsäure, die aus der Konstitution des Objektes stammt, in leichten Flocken vorliegt, die sich von unangegriffenen Silicatfremdkörpern deutlich unterscheiden.

Gelegentlich der Bearbeitung der Frage der Bestimmung kleinster Quecksilbermengen haben A. Stock, F. Cucuel und H. Köhle[3]) die verschiedenen Methoden der Zerstörung der organischen Substanzen auf ihre Wirksamkeit vergleichend geprüft und dabei festgestellt, inwieweit die unzerstörten Rückstände noch Quecksilber enthielten. Die vollständigste Zerstörung erhielten die Verfasser mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd:

50 *g* Substanz (Brot feuchtet man zur Milderung der Reaktion mit 20 *ccm* Wasser an) werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben mit 30—50 *ccm* konzentrierter Salpetersäure vorsichtig erwärmt. Sobald die Reaktion einsetzt, entfernt man die Flamme, setzt nach Ablauf der Entwicklung nitroser Dämpfe nach 1—2 Stunden 2 *ccm* Perhydrol zu, und kocht ½ Stunde.

Die Substanz ist dann meist so vollständig zerstört, daß man nicht zu filtrieren braucht.

Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß die Salpetersäure nicht quecksilberfrei zu erhalten ist. Als zweitbestes, für gewöhnlich durchaus genügendes Verfahren fanden die Verfasser das Verfahren von Fresenius-Babo mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Der unzerstörte Rückstand enthielt zwar stets noch etwas Quecksilber, doch kann dies in der Regel vernachlässigt werden. Das Verfahren ist wesentlich wirksamer als die einfache Behandlung mit Chlor (diese ist bei Urin ausreichend). Die von A. Friedmann[4]) vorgeschlagene Vorbehandlung mit alkalischer Hypochloritlösung kompliziert den Aufschluß nach Fresenius-Babo ohne wesentliche Vorteile.

Die Aufschließung mit Schwefelsäure und Persulfat sowie die Behandlung mit Schwefelsäure und Permanganat sind zwar etwas wirksamer

[1]) Bull. Histol. Appl. **7**, 340 (1930). — [2]) Bull. Soc. Chim. Biol. **13**, 668 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 392 (1932). — [3]) Angew. Chem. **46**, 187 (1933). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **92**, 46 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 316 (1916).

wie der Salzsäure-Chloratаufschluß, bieten aber speziell bei dem Aufsuchen von Quecksilber keinen Vorteil, da die Schwefelsäure nicht quecksilberfrei zu erhalten ist. Auch die Zerstörung mit Schwefelsäure und Salpetersäure zeigt denselben Übelstand ohne bessere Aufschlußwirkung. Hierbei läßt sich eine Kohleabscheidung durch viel Salpetersäure bekämpfen. Fette lassen sich nach den angegebenen Methoden nicht zerstören. Die Verfasser empfehlen (für den Quecksilbernachweis), die geschmolzenen, bezw. in Benzin gelösten Fette in einem gläsernen Lämpchen mit Asbestdocht zu verbrennen und die Dämpfe in ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr zu leiten. W. Fresenius.

Über das Vorkommen von Äthylenbernsteinsäure in Leichenteilen und den Nachweis von Schlafmitteln der Barbitursäurereihe neben Bernsteinsäure in toxikologischen Fällen liegt eine Arbeit von F. Weiß[1]) vor. Der Verfasser erhielt in der sauren Ausschüttelung im Stas-Ottoschen Gang, in der sich die Derivate der Barbitursäure finden müssen, mehrfach erhebliche Mengen eines krystallisierenden Stoffes, der sich als Bernsteinsäure erwies. Er gibt eine Literaturzusammenstellung ähnlicher Befunde und nimmt nach seinen Erfahrungen an, daß die Bernsteinsäure jedenfalls nicht nur ein Fäulnisprodukt ist. Um sie bei der Untersuchung auf Schlafmittel der Barbitursäurereihe, die keine Carboxylgruppen enthalten, von diesen abzuscheiden und letztere rein zu gewinnen, löste Weiß den Rückstand der sauren Ätherausschüttelung in Wasser, neutralisierte ihn mit Natriumcarbonat (Methylrot als Indikator) und schüttelte wieder mit Äther aus. Die so von Bernsteinsäure befreite Ausschüttelung reinigte er durch Lösen des Rückstandes in wenig Wasser und Schütteln mit etwas Kohle in der Wärme von Farbstoff und konnte dann das Schlafmittel durch seinen Schmelzpunkt identifizieren.

Es empfiehlt sich, schon in dem ersten Ausschüttelungsrückstand mit Millons Reagens eine Vorprobe auf die Barbitursäurederivate auszuführen.

Weiß konnte auf diese Weise erhebliche Anteile zugesetzter Schlafmittel aus Leichenteilen wiedergewinnen. W. Fresenius.

Strychninnachweis. W. Koll[2]) weist darauf hin, daß das Strychnin auch aus saurer Lösung in Chloroform übergeht, so daß man bei dem Stas-Ottoschen Gang Strychninverluste erleidet. Er schlägt deshalb vor, die zu untersuchenden Objekte mit Pepsin und Trypsin zu verdauen und dann nacheinander in schwach schwefelsaurer und stark salzsaurer und dann in ammoniakalischer Lösung mit Chloroform zu perkolieren. Ganz kleine Strychninmengen (0,3—0,4 γ) können durch Einwirkung auf Kaulquappen, bei denen Tetanus eintritt, nachgewiesen werden.

A. W. Nunn[3]) vermischt die fein zerteilten Organe mit 60 g 2%iger Salzsäure und digeriert 2—3 Stunden mit heißem Wasser, dann dialysiert er 2—3mal je 24 Stunden und prüft mit Mayers Reagens.

[1]) Pharm. Zentralhalle **72**, 433 (1931). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **157**, 133 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 1488 (1931). — [3]) Pharm. Journ. and Pharmacist **128**, 145 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 3473 (1932).

Bei positivem Ergebnis wird bis auf 30 *g* eingedampft und alkalisch mit Chloroform ausgeschüttelt. Ist der Rückstand der Chloroformlösung gefärbt, so erwärmt man 2—3 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und schüttelt dann ammoniakalisch mit Chloroform aus. Der Abdampfrückstand wird mit Kaliumbichromat, besser mit Ammoniumvanadat und Schwefelsäure auf Strychnin geprüft.

W. Fresenius.

Zum toxikologischen Nachweis von Fluor bringen A. Brüning und H. Quast[1]) einen Beitrag. Sie umgehen die beim Veraschen organischer Substanzen auftretenden Fluorverluste dadurch, daß sie entsprechend dem Vorschlag von A. Steopoe[2]) als Sauerstoffüberträger hochaktives (heiß gefälltes) Kupferoxyd benutzen.

Sie vermischen das Untersuchungsmaterial mit Kalkmilch und Kupfersulfat (Kalkmilch im Überschuß), kneten die Masse gut durch, trocknen bei 120° und veraschen. Letzteres geht rasch vonstatten. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei nur geringes Aufschäumen auftritt, das keine Fluorverluste befürchten läßt. Hierauf wird mit konzentrierter Schwefelsäure der Ätzversuch ausgeführt.

Das verwendete Uhrglas überziehen die Verfasser statt mit Paraffin mit Asphaltlack, der bis zur Dünnflüssigkeit mit Petroläther versetzt ist. Unter diesen Umständen braucht man das Uhrglas nicht durch aufgelegte Eisstückchen zu kühlen. Die Fluorwasserstoffsäure kann in der Hitze also intensiver auf das Glas wirken. Der Versuch bedarf keiner ständigen Wartung.

W. Fresenius.

Blut. Zum Nachweis minimalster Blutspuren benutzt P. Medinger[3]) eine Lösung von 1 *g* Leukomalachitgrün, 100 *g* Eisessig und 150 *ccm* Wasser. 8 *ccm* der Lösung + 3 Tropfen H_2O_2-Lösung bewirken mit Blutspuren eine grüne, bald dunkelblaugrüne Farbe.

Den Nachweis von Kohlenoxyd in Blut mit Hartridges Reversions-Spektroskop beschreibt R. C. Frederick[4]). Der Verfasser bespricht die Schwierigkeiten in bezug auf die Unterscheidung der Absorptionsspektren von normalem und von Kohlenoxydblut, da die Absorptionsstreifen im letzten Fall nur verhältnismäßig wenig nach dem violetten Ende verschoben sind. Auch die Behandlung des Blutes mit einem Reduktionsmittel (Ammoniumsulfid), wodurch bei normalem Blut beide Absorptionsstreifen in ein breites Band zusammenfließen, während bei Kohlenoxydblut die zwei Absorptionsstreifen erhalten bleiben, versagt nach den Erfahrungen des Verfassers häufig, wenn das Blut nicht mit Kohlenoxyd gesättigt ist.

Das Hartridge-Reversionsspektroskop zeigt zwei Spektra untereinander, bei denen das rote Ende in einem Fall links, im anderen rechts liegt. Durch Verschieben mittels einer Mikrometerschraube kann man

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 656 (1931). — [2]) Bulet. Soc. Stiinte din Bucuresti **27**, 11 (1924); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 3524 (1926). — [3]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **20**, 74 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 468 (1933). — [4]) Analyst **56**, 561 (1931).

den nach dem roten Ende liegenden Absorptionsstreifen beider Spektren zur Deckung bringen. An einer Skala der Mikrometerschraube kann man das Maß der Verschiebung der Spektren ablesen. Man stellt das zunächst mit reinem menschlichen Blut[1]) und dann bei dem verdächtigen Blut fest. Da die Verschiebung proportional der Menge des Kohlenoxyds ist, bildet die Differenz der Verschiebungen ein Maß für die Menge des anwesenden Kohlenoxyds.

Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut, die neuerdings z. B. bei Autounfällen eine Rolle spielt, macht J. Peltzer[2]) Mitteilungen. Er weist auf die Fehlerquellen hin, die durch das biologische Material bei allen Methoden zu befürchten sind, die auf der Destillation und Oxydation des Destillats beruhen, hält die von E. M. P. Widmark[3]) empfohlene Art, aus dem Ohrläppchen einige Tropfen Blut zu entnehmen, diese in einem verschlossenen Erlenmeyerkölbchen über Bichromatlösung zu erwärmen und dann die nicht durch die Dämpfe reduzierte Bichromatmenge jodometrisch zu bestimmen, für frei von diesem Fehler und beschreibt dann die von ihm nach dem Prinzip der Methode von S. Zeisel und R. Fanto[4]) durchgeführte Arbeitsweise.

Die Blutentnahme ist durch den Arzt am besten mit der Behringschen, mit 0,08 *g* NaF beschickten Spezialvenüle vorzunehmen.

Man entnimmt 7 *ccm* Blut, fügt 14 *ccm* Wasser zu, enteiweißt mit 7 *ccm* 10%iger Natriumwolframatlösung, fügt nach dem Mischen 7 *ccm* 0,67 n-Schwefelsäure zu und filtriert nach dem Umschütteln. Aus 15 *ccm* Filtrat entfernt man durch 5 *ccm* 10%iger Kupfersulfatlösung und 5 *ccm* 5%iger Kalkaufschwemmung die Kohlehydrate und filtriert nochmals.

Zur qualitativen Prüfung versetzt man 15 *ccm* des neutralisierten Filtrats mit 0,1 *g* fein gepulvertem p-Nitrobenzoylchlorid und läßt nach kräftigem Schütteln etwas stehen. Nun versetzt man mit 1,5 *ccm* 10%iger Natronlauge und schüttelt unter Kühlung bis zur Zersetzung der Benzoylverbindung. Jetzt neutralisiert man sofort, schüttelt den Ester aus und wägt ihn. 1 *mg* = 0,236 *mg* Alkohol.

Die quantitative Bestimmung wird mit 5 *ccm* der nur enteiweißten Blutlösung ausgeführt. Der Verfasser bedient sich dabei der von J. B. Niederl und B. Whitman[5]) angegebenen Methode.

Er führt noch an, daß sich in sinngemäßer Abänderung die Bestimmung auch mit 1—2 *ccm* Blut ausführen läßt. W. Fresenius.

Zum Nachweis von Sperma in gerichtlichen Fällen gibt J. Peltzer[6]) folgende Vorschrift: Man betupft die verdächtigen Flecken an mehreren Stellen mit einem Glasstab mit 3%iger Wasserstoffperoxydlösung. Bei Gegenwart von Sperma tritt sehr bald Schaumbildung ein; durch diese wird es ermöglicht, die Spermatozoen unbeschädigt von dem Gewebe abzuheben. Den Schaum nimmt man durch Auflegen eines Objektträgers weg, preßt die betupfte Stelle mit einer Pinzette aus,

[1]) Tierblut enthält nicht selten Kohlenoxyd. — [2]) Chem. Ztg. **57**, 93 (1933). — [3]) Biochem. Ztschrft. **131**, 473 (1922), **218**, 465 (1930); vergl. auch diese Ztschrft. **91**, 127 (1933). — [4]) Diese Ztschrft. **42**, 549 (1903). — [5]) Diese Ztschrft. **86**, 65 (1931). — [6]) Chem. Ztg. **55**, 70 (1931).

kratzt den ausgepreßten Schaum mit einer Platinöse ab und streicht auf dem Objektträger aus. Bei einigen Ausstrichen gibt man mit einer Platinöse 2%ige Eosinlösung zu. Die Ausstriche auf dem Objektträger untersucht man mikroskopisch. Einige ungefärbte Ausstriche fixiert man kurz in der Flamme und überzieht sie mit einer dünnen Schicht Jod-Jodkaliumlösung[1]). Bei Anwesenheit von Sperma bilden sich sehr bald lange spießige schokoladenbraune Krystalle, die nach einigen Minuten wieder verschwinden, durch neue Jodlösung aber noch mehrmals wieder zur Erscheinung gebracht werden können. W. Fresenius.

Zum Nachweis von Metallen in gefärbten Haaren hat Hans Meyer[2]) Methoden angegeben, die es ermöglichen, in kurzer Zeit mit einfachen Mitteln[3]) festzustellen, ob das bisher angewendete Färbemittel Silber, Blei, Wismut, Kobalt oder Kupfer enthielt. Für die ersten drei ist das Haar mit konzentrierter rauchender Salpetersäure[4]) zu behandeln und die Lösung mit Salzsäure, bezw. Schwefelsäure, bezw. nach Abstumpfen des Säureüberschusses mit Natronlauge mit Wasser zu prüfen. Zur Prüfung auf Kobalt behandelt man mit Eisessig und prüft mit Kaliumnitrit.

Für Kupfer hat Meyer eine spezielle Methode gefunden. Füllt man ein Reagensglas halb mit einer Mischung von 10 Teilen 10%iger Wasserstoffperoxydlösung und 1 Teil Ammoniak, mischt gut und führt nach völliger Beruhigung der Flüssigkeit ein Strähnchen kupferhaltigen Haares ein, so braust das Ganze sofort unter Erwärmen heftig auf. Es handelt sich um eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, an der außer dem Kupfer auch das Keratin des Haares beteiligt ist. Bei Gegenwart anderer Metalle bleibt die Flüssigkeit 10 Minuten ruhig.

W. Fresenius.

Tinte- und Schriftuntersuchung. Neuere Tintenuntersuchungsmethoden teilen O. Mezger, H. Rall und W. Heess[5]) mit. Die Verfasser erstrebten den Nachweis von in der Tinte enthaltenen Stoffen dadurch, daß sie ein Reagens auf den Schriftzug bringen, das mit dem nachzuweisenden Stoff eine unlösliche Verbindung bildet, die entweder selbst gefärbt ist oder sich in eine gefärbte Substanz umwandeln läßt, so daß diese auf der ursprünglichen Stelle des Schriftzugs verbleibt.

So kann man den Chromgehalt von Blauholztinte nachweisen, indem man auf den Schriftzug einen Tropfen mit Bariumchlorid versetzter Natriumhypochloritlösung bringt. Unter Bleichung des Farbstoffs entsteht unlösliches Bariumchromat, das mit einem Tropfen einer Salzsäure und Alkohol enthaltenden Diphenylcarbazidlösung eine Violettfärbung gibt.

Chloride werden mit $AgNO_3$ enthaltender Salpetersäure nachgewiesen, wobei der Farbstoff durch weiter zugesetztes Nitrit oder Permanganat zerstört wird. Der Überschuß des Reagenses muß sorgfältig ausgewaschen werden, dann wird das gebildete Silberchlorid durch alkalische

[1]) 1,65 *g* KJ, 2,54 *g* J, 30 *g* Wasser nach Florence; vergl. diese Ztschrft. **37**, 341 (1898). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 95 (1932). — [3]) Also auch dem Haarfärber. — [4]) Verdünnte Säure entzieht dem Haar das Metall nicht oder fast nicht. — [5]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 645 (1931).

Formalin-, bezw. Natriumhydrosulfit-Lösung zu metallischem Silber reduziert. Auch zum Nachweis der Teerfarbstoffe wird das gleiche Prinzip angewendet. Die Verfasser weisen noch darauf hin, daß durch den Einfluß des Papiers eine Reihe von Reaktionen etwas anders verläuft, als man nach dem gewöhnlichen analytischen Verhalten erwarten sollte. Dabei ist zu beachten, daß die Cellulose durch die Einwirkung der Reagenzien in ihren Eigenschaften verändert wird, so daß man die Behandlung mit Reagenzien möglichst abkürzen muß.

Die Art und Weise, wie sich das Chloridbild im Papier ausbreitet, kann zur Altersbestimmung der Schrift dienen[1]).

Man kann mit Hilfe des Chloridbildes sicher feststellen, ob verschiedene Teile einer Schrift zu gleicher oder verschiedener Zeit geschrieben sind.

Zum Nachweis freier Säure in einem Schriftzug verwenden die Verfasser eine alkohol-ätherische Lösung von Brombenzolpurpur, der mit Natronlauge bis eben blau versetzt ist. Säuregehalt des Schriftzugs umgibt diesen mit einem gelben Rand.

Schließlich besprechen die Verfasser noch das Verfahren von W. Hanikirsch[2]) zur Sichtbarmachung ausradierter Schriftzüge und geben für die auftretende Erscheinung eine andere Erklärung als Hanikirsch. Letzterer hatte den Säuregehalt der Tinte als Ursache angesehen. Die Verfasser erklären sie durch Chloridwanderung.

O. Mezger[3]) hat schon früher in drei Aufsätzen seine Erfahrungen über die Untersuchung von Schriftstücken und Briefumschlägen mitgeteilt. Er hat sich unter anderem über die Bestimmung des Alters von Schriften, den Nachweis späterer Zusätze und die Frage, ob Grafitstriche über oder unter der Tinte oder einem Stempelabdruck liegen, geäußert und die Verwendung des ultravioletten Lichtes besprochen. Ich kann auf die interessanten Ausführungen, die in allen Einzelheiten gewertet werden können, nur hinweisen.

Über feste Stoffe (Bodensätze) in Tinte und Schriftzügen haben C. A. Mitchell und T. J. Ward[4]) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht.

Bei Schriftzügen kann vielfach schon die einfache mikroskopische Untersuchung zum Ziel führen. Wenn man die Schriftzüge mit 0,1 n-Salzsäure behandelt, wird vielfach der Farbstoff so aufgehellt, daß die festen Stoffe besser sichtbar werden.

Wenn die mikroskopische Untersuchung nicht unmittelbar auf dem Papier erfolgen kann, müssen die Schriftzüge, falls sie in Wasser löslich sind, mit einem Tropfen Benzol und einer starren Nadel abgelöst werden. Handelt es sich um in Wasser oder verdünnter Säure unlösliche Stoffe, so werden die Schriftzüge sanft mit Wasser oder 0,1 n-Salzsäure abgebürstet und die Sedimentstoffe durch Zentrifugieren gewonnen.

W. Fresenius.

[1]) Ausführliche Angaben hierüber finden sich in dem Buch: Die chemische Identifizierung und Altersbestimmung der Tintenschrift. Verlag von Ulrich Moser, Graz. — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 606 (1917). — [3]) Chem. Ztg. **53**, 965, 985 und 1006 (1929). — [4]) Analyst **57**, 760 (1932).

Die maßanalytische Chloratbestimmung durch induzierte Reduktion bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator.

von

Karl Gleu.

[Eingegangen am 12. Oktober 1933.]

Schon vor zwei Jahrzehnten hat K. A. Hofmann[1]) den katalytisch beschleunigenden Einfluß einer Spur Osmiumtetroxyd auf die Reaktion zwischen Chlorsäure und arseniger Säure erkannt. Die katalytische Wirkung des Osmiumtetroxyds ist aber nicht so groß, daß unter normalen Titrationsbedingungen bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit ein quantitativer Umsatz erfolgt.

Um zunächst eine Vorstellung zu gewinnen, wie schnell die Reaktion verläuft, wurden einige einfache Titrationsversuche angestellt. Drei gleiche Proben aus je 10,0 *ccm* 0,1 n (m/60)-$KClO_3$-Lösung und 12,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung in 100 *ccm* n-Schwefelsäure wurden nach Zusatz von drei Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung bei Zimmertemperatur verschieden lange stehen gelassen. Durch Titration mit 0,1 n-Br_2-Lösung konnte leicht die zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandene Menge an arseniger Säure ermittelt werden, wobei als Indikator einfach die Gelbfärbung durch freies Brom diente. Zum Vergleich wurde auch eine Probe ohne Osmiumtetroxyd untersucht. Das Ergebnis dieser Titrationen zeigt folgende Tabelle:

Angewendet 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 12,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung.

0,1 n-Br_2-Lösung verbraucht *ccm*	0,1 n-$KClO_3$-Lsg. umgesetzt *ccm*	Nach Ablauf von	Spur OsO_4 zugesetzt	Umsatz von $KClO_3$ %
4,5	7,5	2 Minuten	ja	75
3,0	9,0	10 „	ja	90
2,2	9,8	1 Stunde	ja	98
12,0	0,0	1 „	nein	0

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 3329 (1912); vergl. diese Ztschrft. **79**, 259 (1930); K. A. Hofmann, O. Ehrhart und O. Schneider, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 1657 (1913); vergl. diese Ztschrft. **95**, 306 (1933).

Wegen der in dieser Tabelle zum Ausdruck kommenden Langsamkeit der Reaktion war J. H. van der Meulen[1]) bei der Chloratbestimmung mit Hilfe von arseniger Säure gezwungen, erheblich größere Mengen an OsO_4 als Katalysator zuzusetzen und auf 80—90° zu erwärmen. Die Rücktitration der überschüssigen arsenigen Säure erfolgte nach dem Abkühlen bromometrisch.

Vor kurzer Zeit ist nun ein besonders einfaches und gleichzeitig genaues Verfahren zur Titration der arsenigen Säure mitgeteilt worden[2]), wonach die Bestimmung mit Cerisulfat bei Gegenwart einer Spur Osmiumtetroxyd als Katalysator und Ferroïn[3]) als Indikator gelingt. Es lag nahe, dieses Verfahren für die Chloratbestimmung nutzbar zu machen, da zur Reduktion der Chlorsäure durch arsenige Säure von Anfang an Osmiumtetroxyd als Katalysator notwendig ist. Dabei ist selbstverständlich, daß die Titration gelingen muß, wenn man mit van der Meulen so vorgeht, daß man zunächst die Chlorsäure durch überschüssige arsenige Säure quantitativ reduziert, und dann anschließend den Überschuß an arseniger Säure nach dem neuen Verfahren zurücktitriert.

Einen solchen Versuch habe ich erst gar nicht ausgeführt, vielmehr ging ich von Anfang an so vor, daß das Gemisch aus Chlorat und überschüssiger arseniger Säure nach Zusatz der Spur Osmiumtetroxyd sofort mit Cerisulfat zurücktitriert wurde. Diese Art, das Problem anzupacken, sieht auf den ersten Blick gänzlich sinnlos aus, denn die Reduktion der Chlorsäure bei Zimmertemperatur ist nach so kurzer Zeit bestenfalls bis zu 75% vorgeschritten. Eine schon zu diesem Zeitpunkt vorgenommene Rücktitration der arsenigen Säure mit Cerisulfat scheint demnach viel zu geringe Chloratwerte liefern zu müssen.

Aber der Sinn dieses Vorgehens wird sofort offenbar, wenn man folgende Überlegung anstellt. Bei der Besprechung der As_2O_3-Titration mit $Ce(SO_4)_2$ ist in der früheren Arbeit deutlich darauf hingewiesen worden, daß während der Oxydation mit Cerisulfat eine induzierte Reduktionswirkung auftritt. Diese induzierte Reduktionswirkung war daran zu erkennen, daß der Indikator dauernd voll in der reduzierten Stufe verbleibt, so lange noch arsenige Säure vorhanden ist, trotzdem die oxydierte Stufe des Indikators an sich nur zu einem geringen Teil durch selbst größere Mengen an arseniger Säure reduziert wird. In analoger Weise konnte nun vermutet werden, daß während der Rücktitration durch Cerisulfat diese induzierte Reduktionswirkung sich auch auf die Chlorsäure erstreckt. Es war also zu erwarten, daß bei der Oxydation des Gemisches aus Chlorat und arseniger Säure durch Cerisulfat die Reduktion

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 368 (1933).

[2]) K. Gleu, diese Ztschrft. **95**, 305 (1933).

[3]) Ferroïn = Abkürzung für den Ferro-ortho-Phenantrolin-Komplex $[Fe\ phen_3]^{\cdot\cdot}$.

der Chlorsäure wesentlich weiter gehen würde als für sich allein. Selbst wenn die Reduktion nicht gleich vollständig war, so konnte man hoffen, durch nochmaligen As_2O_3-Zusatz und Rücktitration mit $Ce(SO_4)_2$ die quantitative Reduktion der Chlorsäure zu erreichen.

Gleich der erste Versuch fiel völlig überraschend aus. Es wurden 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung in 150 *ccm* n-Schwefelsäure mit 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung versetzt, dann gab man 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïn-Lösung als Indikator zu und titrierte sofort mit 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung aus. Da 5,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung im Überschuß vorlagen, so mußte man erwarten, daß mindestens 5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht würden. Das Ergebnis war mehr als merkwürdig: Der Cerisulfatverbrauch betrug nur 4,0 *ccm* 0,1 n-Lösung, es waren also 11,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung scheinbar durch 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung oxydiert worden. Die Reduktion der Chlorsäure war demnach nicht nur vollständig, sondern um 1,0 *ccm* 0,1 n-Lösung sogar übervollständig gelungen. Da nun eine weitere Reduktion der Chlorsäure als zu Salzsäure nicht in Frage kommt, so konnte der Mehrverbrauch an As_2O_3 nach Lage der Dinge nur durch eine Reduktion des Luftsauerstoffs bedingt sein.

Ein zweiter Versuch erwies sofort die Richtigkeit dieser Erklärung. Es wurde dasselbe Gemisch aus 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung in 150 *ccm* n-Schwefelsäure zunächst durch Zusatz von festem Natriumbicarbonat luftfrei gemacht, dann kamen 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung als Katalysator und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïn-Lösung als Indikator hinzu, worauf im offenen Titrierbecher vorsichtig mit 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert wurde. Ergebnis:

15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,

also 10,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung verschwunden
gegenüber 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung angewendet.
Zur austitrierten Lösung weiter 5,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung, zur Rücktitration verbraucht 5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Es war also schon durch die erste Titration mit Cerisulfat die Chlorsäure quantitativ reduziert worden. Dieser Versuch zeigt klar, daß die induzierte Reduktionswirkung bei der Oxydation des Gemisches aus arseniger Säure und Chlorat durch Cerisulfat nicht nur ausreicht zur quantitativen Reduktion der Chlorsäure, sondern darüber hinaus sogar den so schwer angreifbaren molekularen Sauerstoff in sehr erheblichem Ausmaß zu reduzieren vermag.

Nach der Erkenntnis des Sauerstoffeinflusses kam es weiter darauf an, festzustellen, in welcher Phase der gesamten Titration diese Störung auftritt. Zunächst einmal ist die reine Titration der arsenigen Säure mit

Cerisulfat nicht luftempfindlich, denn sonst wären die in der früheren Arbeit veröffentlichten genauen Werte gar nicht möglich. Trotzdem wurde diese Frage wegen der Wichtigkeit noch unmittelbar geprüft, indem zwei Proben von je 20,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung mit derselben $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert wurden; die eine Probe wie gewöhnlich bei Gegenwart von Luft, die andere nach Vertreiben der Luft durch Kohlensäure. Die beiden Titrationen lieferten völlig übereinstimmende Werte:

19,82 *ccm* $Ce(SO_4)_2$-Lösung Verbrauch bei Gegenwart von Luft,
19,82 *ccm* $Ce(SO_4)_2$-Lösung Verbrauch nach Ausschluß der Luft.

Die reine Titration der arsenigen Säure mit Cerisulfat wird also in keiner Weise durch die Gegenwart von molekularem Sauerstoff beeinflußt. Damit bleiben für die O_2-Empfindlichkeit der Chlorattitration noch zwei Möglichkeiten: Entweder wirkt der Luftsauerstoff mit während der Oxydation der arsenigen Säure durch die Chlorsäure, oder aber es tritt die Reduktion des molekularen Sauerstoffs erst bei der Rücktitration mit Cerisulfat auf, wo gleichzeitig Chlorsäure und Cerisulfat bei Gegenwart der Spur Osmiumtetroxyd auf arsenige Säure einwirken.

Diese Frage war leicht durch einen dritten Versuch zu entscheiden. Es wurde wieder dasselbe Gemisch aus 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung in 150 *ccm* n-Schwefelsäure mit 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung versetzt und bei Gegenwart von Luft eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit ist die Chlorsäure fast vollständig umgesetzt. Dann wurde etwas Bicarbonat zur Luftverdrängung in die saure Lösung geworfen und die überschüssige arsenige Säure nach Zusatz von Ferroïn mit Cerisulfat titriert. Ergebnis:

15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 10,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung verschwunden
gegenüber 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung angewendet.

Die Reduktion der Chlorsäure war vollständig, denn weitere 5,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung, zur austitrierten Lösung zugesetzt, verbrauchten zur Rücktitration 5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Damit steht fest, daß der Luftsauerstoff während der Oxydation der arsenigen Säure durch Chlorsäure ebensowenig mitspielt wie bei der Oxydation der arsenigen Säure durch Cerisulfat, wobei beide Reaktionen bei Gegenwart einer Spur Osmiumtetroxyd als Katalysator vor sich gehen. Die Verhältnisse liegen also kurz zusammengefaßt folgendermaßen: arsenige Säure reduziert den molekularen Sauerstoff nicht, auch nicht bei Gegenwart einer Spur Osmiumtetroxyd. Versetzt man nun die arsenige Säure bei Anwesenheit von Osmiumtetroxyd einzeln mit Chlorsäure, bezw. Cerisulfat, so findet immer noch keine Einwirkung des Sauerstoffs statt. Aber oxydiert man endlich die arsenige Säure gleichzeitig mit

Chlorsäure + Cerisulfat, so wird der molekulare Sauerstoff zu Wasser reduziert. Durch gleichzeitige Einwirkung zweier der stärksten Oxydationsmittel hat man also eine Reduktion erzielt, die in diesem Ausmaß und mit dieser Geschwindigkeit nur durch die allerstärksten Reduktionsmittel wie Chrom(2)-chlorid verursacht wird.

Diese Beobachtung ist so auffallend, daß es nicht überflüssig erscheinen dürfte, wenn noch ein Kontrollversuch mitgeteilt wird, der an sich nichts Neues bringt. Man könnte nämlich daran denken, daß es gar nicht der molekulare Sauerstoff ist, der den Mehrverbrauch an arseniger Säure bewirkt, sondern daß durch die Kohlensäure irgendeine andere oxydierende Substanz entfernt worden ist. Daß tatsächlich der gewöhnliche molekulare Sauerstoff bei der Chlorattitration reduziert wird, ergab sich sofort aus folgendem Versuch: Es wurden wie immer 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung in 150 *ccm* n-Schwefelsäure zunächst mit Bicarbonat versetzt, dann aber wurde anschließend gewöhnlicher gasförmiger Sauerstoff 5 Minuten lang durch die Lösung geleitet. Darauf wurde nach Zusatz von 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïnlösung mit Cerisulfat titriert. Ergebnis:

15,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
3,8 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 11,2 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung verschwunden,
gegenüber 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung angewendet,
demnach 1,2 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung durch O_2 oxydiert.

Das sehr beträchtliche Ausmaß der Sauerstoffeinwirkung ist deutlich zu erkennen.

Man könnte nach diesen Ausführungen nun leicht zu der Annahme neigen, daß wegen der starken induzierten Reduktionswirkung die Chloratbestimmung nach dem neuen Verfahren neben anderen Oxydationsmitteln unmöglich wäre. Es ist aber sehr beachtenswert, daß die Chlorattitration z. B. glatt neben Persulfat gelingt. Während also molekularer Sauerstoff schon in geringer Konzentration der Reduktion unterliegt, wird Überschwefelsäure selbst bei Anwesenheit größerer Mengen auch nicht spurenweise angegriffen. An sich reagieren arsenige Säure und Überschwefelsäure nicht miteinander, auch nicht nach Zusatz mit Osmiumtetroxyd. Die Rücktitration der arsenigen Säure neben Persulfat ist weiter scharf mit Cerisulfat durchführbar, was durchaus verständlich ist, denn die an sich vorhandene induzierte Reduktionswirkung ist nur schwach. Daß aber auch bei Gegenwart von Chlorat nichts von induzierter Reduktion zu merken ist, muß sehr merkwürdig erscheinen, denn an der Sauerstoffstörung gemessen ist die induzierte Reduktionswirkung in diesem Fall sehr stark.

Durch eine einfache Titration konnte leicht die Richtigkeit der Chloratbestimmung neben Persulfat nachgewiesen werden. Es wurden zu diesem Zweck 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung und 10 *ccm* 0,1 n-$K_2S_2O_8$-Lösung in 150 *ccm* n-Schwefelsäure mit 25,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung versetzt; zum Austreiben der Luft kam etwas Bicarbonat hinein und dann wurde nach Zusatz von Osmiumtetroxyd und Ferroïn mit Cerisulfat titriert. Ergebnis:

25,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
15,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 10,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung oxydiert
durch 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung.

Eine induzierte Oxydation der arsenigen Säure durch Persulfat liegt also nicht vor.

Für die reine Chlorattitration nach dem neuen Verfahren war weiter die Feststellung von Wichtigkeit, wie groß der Überschuß an arseniger Säure mindestens sein muß, um eine quantitative Reduktion zu gewährleisten. Ein Überschuß von 5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung reichte nach den bisherigen Ergebnissen auf jeden Fall aus. Es wurden deshalb noch zwei weitere Bestimmungen durchgeführt, eine mit 2 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung, die andere mit nur 0,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung im Überschuß. Ergebnis für 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung:

12,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
2,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 10,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung oxydiert
durch 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung.

Weitere 5,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung, zur austitrierten Lösung gesetzt, verbrauchten 5,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung bei der Rücktitration. Die induzierte Reduktion bei der Rücktitration mit Cerisulfat ist also so stark, daß schon 2 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung im Überschuß genügen, um die Chlorsäure quantitativ zu reduzieren.

Dagegen ist ein Überschuß von nur 0,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung nicht ausreichend:

10,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
1,0 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 9,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung oxydiert.
5,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung weiter in die austitrierte Lösung,
4,5 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht,
also 0,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung noch oxydiert durch $KClO_3$.
Dazu 9,5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung von der 1. Titration
liefern 10,0 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösungsverbrauch insgesamt
für 10,0 *ccm* 0,1 n-$KClO_3$-Lösung angewendet.

Bei der Titration einer unbekannten Menge Chlorat wird man selbstverständlich zur austitrierten Lösung in jedem Fall noch einige *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung geben und wieder mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung zurücktitrieren, um eine Kontrolle für die quantitative Reduktion zu haben.

An Stelle von Cerisulfat kann man auch Permanganat bei diesem Verfahren zur Chloratbestimmung anwenden. Jedoch ist die induzierte Reduktionswirkung bei Verwendung von Permanganat geringer als mit Cerisulfat. So ist die Störung durch Luftsauerstoff bei der Rücktitration mit Permanganat schwächer, was als Vorteil erscheinen könnte. Aber dieser Vorteil wird überwogen durch den Nachteil, daß man bei der Permanganatverwendung erheblich größere Überschüsse an arseniger Säure braucht, um eine quantitative Reduktion der Chlorsäure zu erreichen. Für die praktische Chloratbestimmung verdient also die Rücktitration mit Cerisulfat entschieden den Vorzug.

Es dürfte aufgefallen sein, daß trotz der sehr großen Sauerstoffempfindlichkeit dieser Chlorat-Bestimmungsmethode die Titration nach Bicarbonatzusatz ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen im offenen Titrierbecher vorgenommen wurde. Man wird sich deshalb fragen, ob dieses einfache Verfahren ausreicht, um wirklich stimmende Werte zu gewinnen. Zur Kontrolle wurde eine genaue 0,1 n-$KClO_3$-Lösung hergestellt durch Einwage von $KClO_3$ „Kahlbaum" zur Analyse. 20,00 *ccm* dieser 0,1 n-$KClO_3$-Lösung wurden in 150 *ccm* n-Schwefelsäure mit 25,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung versetzt; darauf wurde die Luft durch Zusatz von etwa 2 *g* Natriumbicarbonat verdrängt; nach Zugabe von 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïnlösung wurde mit Cerisulfatlösung tropfenweise zurücktitriert, zum Schluß auf Bruchteile eines Tropfens 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung. Ergebnis:

25,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung angewendet,
4,96 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht bei der Rücktitration,
also 20,04 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung oxydiert
gegenüber 20,00 *ccm* 0,1 n-Lösung theoretisch für $KClO_3$.
Demnach 0,04 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung zu viel verbraucht = 0,2% des angewendeten Kaliumchlorats.

5,00 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung weiter zur austitrierten Lösung,
5,00 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung zur Rücktitration verbraucht.
0,00 *ccm* 0,1 n Differenz.

An sich ist die As_2O_3-Titration mit einem Fehler kleiner als 0,1% behaftet und deshalb auch diese Chloratbestimmung sicher auf mindestens 0,1% genau durchführbar. Der geringe Mehrverbrauch von 0,2% ist auf nicht völligen Sauerstoffausschluß zurückzuführen. Für praktische Chlorattitrationen dürfte aber diese Genauigkeit im allgemeinen aus-

reichend sein, sodaß es nicht lohnt, diese ebenso einfache wie unvollkommene Methodik des Sauerstoffausschlusses durch eine einwandfreie, dafür aber komplizierte zu ersetzen.

Als Zusammenfassung läßt sich folgende Vorschrift für die praktische Chloratbestimmung geben:

Die zu analysierende Chloratlösung in 100—150 *ccm* n-Schwefelsäure wird mit überschüssiger 0,1 n-As_2O_3-Lösung versetzt; darauf wird die Luft durch vorsichtige Zugabe von vier Spatelspitzen Natriumbicarbonat (2—3 *g* insgesamt) verdrängt; nach weiterem Zusatz von 3 Tropfen 0,01 m-OsO_4-Lösung und 3 Tropfen 0,01 m-Ferroïnlösung wird tropfenweise mit 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung von Rot auf Farblos titriert. Dabei ist ein Neuhinzutreten der Luft möglichst zu vermeiden. Zur Kontrolle, daß der As_2O_3-Überschuß ausreichend gewesen ist, kommen in die austitrierte Lösung weiter 5 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung, zu deren Rücktitration genau 5 *ccm* 0,1 n-$Ce(SO_4)_2$-Lösung verbraucht werden müssen. Diese Chloratbestimmung liefert in dieser Form um etwa 0,2% zu hohe Werte. Sie ist durchführbar neben beliebigen Mengen an Perchlorat und geringen Mengen an Chlorid. Wenn größere Mengen an Chlorid vorliegen, so setzt man vor der Luftaustreibung mindestens so viel m-$Hg(ClO_4)_2$-Lösung hinzu, daß die gesamten Chlor-Ionen als praktisch nicht dissoziiertes Mercurichlorid gebunden werden.

Jena, Chemisches Institut der Universität, im Oktober 1933.

Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims und Salicylaldoxims.

Von

H. Holzer.

Aus dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule in Wien.

[Eingegangen am 11. Oktober 1933.]

Unter den organischen Komplexverbindungen der Platinmetalle sind bisher nur Verbindungen des Palladiums bekannt, die zur analytischen Bestimmung dieses Metalls verwertet werden können. Zur Komplexbildung mit Palladium-Ion eigneten sich besonders Acetylen, Amine und Naphthole, die lebhaft gefärbte, zum Teil analytisch verwendbare Verbindungen liefern. Die im Schrifttum erwähnten Palladiumabscheidungen mittels Harnstoffs[1]), Dimethylamins[2]) und α-Naphthylamins[3]) sind

[1]) E. Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 469 (1879).

[2]) C. Vincent, Bull. soc. chim. de Paris **33**, 156 (1880); vergl. diese Ztschrft. **19**, 479 (1880).

[3]) A. Gutbier, Ztschrft. f. anorg. Chem. **47**, 33 (1905); vergl. diese Ztschrft. **92**, 12, 13 (1933).

analytisch nicht von Belang, da sie konz. Palladiumlösungen voraussetzen und der Dimethylaminpalladiumkomplex überdies im überschüssigen Reagens löslich ist. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Anwendung von Acetylen[1]) und α-Nitroso-β-naphthol[2]) als Fällungsmittel. Es entsteht in beiden Fällen ein rotbrauner Niederschlag, der nach dem Verglühen und nach Reduktion im H_2-Strom zur Wägung gebracht werden kann. Der Nachteil dieser Reagenzien liegt in der schwierigen Auswaschbarkeit der voluminösen Niederschläge. Gut anwendbar ist das Dimethylglyoxim[3]), doch ist auch in diesem Fall ein direktes Auswägen des Niederschlags unmöglich, da das Reagens infolge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nur unvollständig aus dem Niederschlag ausgewaschen werden kann. In besonderem Maß eignen sich bei Palladiumbestimmungen Methylbenzoylglyoxim[4]), 6-Nitrochinolin[5]) und das vom Verfasser auch als Palladiumreagens brauchbar gefundene Salicylaldoxim[6]).

Da die Niederschläge dieser drei Reagenzien nach dem Filtrieren und Trocknen direkt auswägbar sind, somit für analytische Bestimmungen den idealen Fall vorstellen, wurde ihre mikroanalytische Anwendbarkeit in erster Linie untersucht. Methylbenzoylglyoxim und Salicylaldoxim entsprachen den in sie gesetzten Erwartungen. 6-Nitrochinolin konnte in den Bereich der Untersuchungen nicht einbezogen werden, da es dem Verfasser unzugänglich war. Dimethylglyoxim ist zu einer mikroanalytischen Abscheidung des Palladiums ebenfalls geeignet, wird aber in seinen analytischen Eigenschaften von den beiden erstgenannten Reagenzien übertroffen.

Herstellung der Titerlösung.

Reinstes Palladium(2)-chlorid wurde in Königswasser gelöst; die Lösung wurde nach mehrmaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure, eingedampft. Das so erhaltene Palladium(4)-chlorid wurde in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert. Zur Titerstellung wurde ein gemessener Anteil der Lösung in einem Platintiegel eingedampft; der getrocknete Rückstand wurde im H_2-Strom geglüht, im CO_2-Strom erkalten gelassen und das so erhaltene Palladiummetall zur Wägung gebracht. Die gleichen Werte wurden durch Fällung

[1]) H. Erdmann und O. Makowka, diese Ztschrft. **46**, 141 (1907).
[2]) W. Schmidt, Ztschrft. f. anorg. Chem. **80**, 335 (1913); vergl. diese Ztschrft. **58**, 181 (1919).
[3]) M. Wunder und V. Thüringer, diese Ztschrft. **52**, 101 (1913).
[4]) J. Hanuš, A. Jílek und J. Lukas, Chem. News **131**, 401 (1925); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 1676 (1926).
[5]) S. C. Ogburn und A. H. Riesmayer, vergl. diese Ztschrft. **81**, 412 (1930).
[6]) F. Ephraim, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 144 (1931).

mit Hydrazin[1]) erhalten. Man reduziert die gemessene Lösung mit Hydrazinchlorhydrat, der Niederschlag wird in einen Mikro-Neubauertiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, im H_2-Strom geglüht, im CO_2-Strom erkalten gelassen und ausgewogen.

Titerlösung: 1 *ccm* enthielt 0,920 *mg* Pd.

Experimentelles.

Die Fällungen werden wie üblich in entfetteten Reagensgläsern vorgenommen. Das jeweilige Reagens setzt man als heiß gesättigte filtrierte wäßrige Lösung dem Probegut zu und läßt den sich bildenden Niederschlag in der Kälte absitzen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Fällungsgefäße nach Zugabe des Fällungsmittels in kaltem Wasser abzukühlen. Keinesfalls aber soll man die Niederschläge in der Wärme absitzen lassen, da in diesem Fall die Niederschläge verhältnismäßig leicht gelöst werden und damit ein zu niederer Analysenwert zu erwarten ist. Nach etwa halbstündigem Absitzen werden die Niederschläge mittels bekannter Vorrichtung nach O. Wintersteiner[2]) in einen Mikro-Neubauertiegel gehebert. Man wäscht den Niederschlag abwechselnd mit kaltem destillierten Wasser und 30%igem Alkohol. Getrocknet wird der Tiegel bei 110° in einem dazu besonders geeigneten Trockenblock (Abb. 44)[3]). Der Unterteil eines Preglschen Trockenblocks aus Kupfer oder Aluminium wird schwach konisch ausgebohrt, ebenso an den entsprechenden Stellen der Deckel. Die Ausnehmungen werden so gewählt, daß in diesen ein Mikro-Neubauertiegel eben Platz findet. Die Aushöhlung des Deckels ist mit der Außenluft durch einen Kanal in Verbindung, damit das Abziehen des Wasserdampfes erleichtert wird. Erwärmt wird der Trockenblock mittels eines Mikrobrenners. Soll der Niederschlag verglüht und das zurückbleibende Metall direkt ausgewogen werden, so muß dies unter besonderen Vorsichtsmaßregeln geschehen. Es zeigte sich, daß auch bei vorsichtigem Erwärmen immer Verluste eintreten, die durch das Verpuffen des Niederschlags verursacht werden. Außerdem scheinen sich die Palladiumverbindungen aller drei Reagenzien bei Temperaturen über 130° in geringem Maß zu verflüchtigen. Um diesen Übelständen abzuhelfen, wurde zu einem Kunstgriff Zuflucht genommen, so daß auch bei der Auswägung als Metall tadellose Werte erzielt werden konnten. Der in den Neubauertiegel filtrierte Niederschlag wurde mit Ammonformiat überschichtet, hierauf wird er in einen

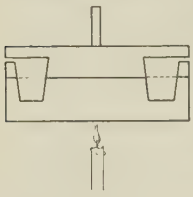


Abb. 44.

[1]) P. Jannasch und W. Bettges, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 2210 (1904); vergl. diese Ztschrft. **49**, 288 (1910).

[2]) Mikrochemie **2**, 14 (1924); vergl. diese Ztschrft. **69**, 463 (1926).

[3]) Nach nicht veröffentlichten Angaben von R. Strebinger zu ähnlichen Bestimmungen mit Vorteil verwendet.

Rosetiegel gestellt und dieser mit einem Mikrobrenner vorsichtig erwärmt. Das leicht schmelzbare Formiat umhüllt den Niederschlag, außerdem wirkt es reduzierend, sodaß schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur eine Zersetzung der Komplexverbindung eintritt. Auf diese Weise war es möglich, alle bei der Zersetzung auftretenden Fehlerquellen auszuschalten. Das zurückbleibende Metall glüht man wie üblich im H_2-Strom, läßt im CO_2-Strom erkalten und wägt.

I. Bestimmung des Palladiums mit Dimethylglyoxim.

Die Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Palladiums mit dem Tschugajewschen Reagens, welches als erstes brauchbares Palladiumfällungsmittel anzusprechen ist, wurde im Lauf der Zeit vielfach abgeändert. Das Agens wird teils in alkoholischer, teils in schwach saurer Lösung angewendet. Ebenso gehen die Angaben über die bei der Fällung einzuhaltende Temperatur auseinander. Es wird Fällung in siedender Lösung, Absitzen in der Wärme, bezw. Erwärmen nach der Fällung auf dem Wasserbad empfohlen. Die Reaktion wird nach verschiedenen Angaben in salzsaurer, salpetersaurer und auch in schwacher Königswasserlösung des Palladiums durchgeführt.

Die vom Verfasser auf Grund vieler Versuche unter besonderer Berücksichtigung der Trennung des Palladiums von den anderen Platinmetallen erprobte Arbeitsvorschrift sucht die Vorzüge der einzelnen Verfahren zu vereinigen und so auszubauen, daß sie im gegebenen Fall auch mikroanalytisch verwertet werden konnten.

Arbeitsvorschrift.

Eine schwach salzsaure Palladiumlösung wird in der Wärme mit einer heiß gesättigten wäßrigen Lösung von Dimethylglyoxim in geringem Überschuß versetzt. Zweckmäßig wird das frisch gelöste Reagens direkt in die Palladiumlösung filtriert. Das Fällungsgefäß wird hierauf in kaltem Wasser abgekühlt und der sich bildende Niederschlag nach etwa halbstündigem Absitzen in der Kälte in einen Mikro-Neubauertiegel filtriert und wie oben ausgeführt weiter behandelt. Soll das Palladium von Platin getrennt werden, so setzt man, um eine Reduktion des Platins zu verhindern, der salzsauren Lösung vor der Fällung nach obiger Vorschrift einige Tropfen Perhydrol zu. Bei Einhalten dieser Bedingungen war es immer möglich, zufriedenstellende Palladiumwerte und im Fall von Trennungen auch gute Platinresultate zu erhalten. Zu vermeiden ist nach der Meinung des Verfassers die Anwendung einer alkoholischen Lösung des Reagenses, da der Alkohol immer die Gefahr einer Reduktion in sich birgt[1]), die bei Pt—Pd-Trennungen das Mitfallen des Platins verursachen kann, weiter das Abfiltrieren in der Wärme, da der Niederschlag

[1]) R. Strebinger und H. Holzer, diese Ztschrft. **90**, 81 (1932).

sich bei höherer Temperatur genügend leicht löst, um fehlerhafte Analysenresultate zu verursachen.

Das direkte Auswägen des Niederschlags war unmöglich. Die Ursache ist in der Schwerlöslichkeit des Reagenses zu suchen, das ohne teilweise Lösung des Niederschlags nicht aus diesem entfernt werden kann. Es wurde daher der abfiltrierte Niederschlag nach den oben angegebenen Bedingungen zersetzt, im H_2-Strom geglüht, im CO_2-Strom erkalten gelassen und zur Wägung gebracht.

Angewendet Pd *mg*	Gefunden Pd *mg*
0,920	0,918
1,840	1,843
2,760	2,762
3,680	3,679

Trennung des Palladiums von Platin.

Nach Abscheidung des Palladiums mit Dimethylglyoxim, bei Berücksichtigung der soeben angegebenen Arbeitsvorschrift, wird das Platin durch Reduktion mit Hydrazinchlorhydrat[1]) bestimmt.

Angewendet		Gefunden	
Pt *mg*	Pd *mg*	Pt *mg*	Pd *mg*
3,135	2,760	3,137	2,763
6,270	1,840	6,268	1,844

II. Bestimmung des Palladiums mit Methylbenzoylglyoxim.

Die zweite vom Verfasser nachgeprüfte Fällungsform mit Methylbenzoylglyoxim[2]) war für die mikroanalytische Abscheidung sehr geeignet. Der gelbe Niederschlag fällt flockig aus, setzt sich rasch ab und ist, da er ein kleineres Volumen einnimmt als die Fällung mit Dimethylglyoxim, bequemer zu verarbeiten. Überdies kann er nach dem Trocknen direkt zur Wägung gebracht werden, da das Reagens eine genügend große Löslichkeit besitzt, um leicht aus dem Niederschlag entfernt zu werden. Die Hoffnung, dieses Agens zur Trennung von Gold und Palladium verwenden zu können, erwies sich aber als trügerisch, da in diesem Fall auch

[1]) E. Rupp, Arch. der Pharm. **242**, 143 (1904).

[2]) Für die liebenswürdige Überlassung des von ihnen hergestellten Reagenses Methylbenzoylglyoxim sage ich auch an dieser Stelle den Herren J. Hanuš, A. Jílek und J. Lukas herzlichen Dank.

das Gold zum Teil mitgefällt wird. Ganz ausgezeichnet bewährt sich dagegen dieses Fällungsmittel zur Trennung des Palladiums von den anderen Platinmetallen. Die Arbeitsvorschrift wurde etwas abgeändert, da auch hier aus den oben angeführten Gründen auf eine alkoholische Lösung des Fällungsmittels verzichtet wurde.

Arbeitsvorschrift.

Eine schwach salzsaure Palladiumlösung wird mit einer filtrierten, heiß gesättigten wäßrigen Lösung von Methylbenzoylglyoxim im Überschuß versetzt. Es fällt ein ockergelber flockiger Niederschlag, dessen Zusammenballen durch vorsichtiges Schütteln des Reagensglases beschleunigt wird. Man läßt eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur absitzen und filtriert hierauf in einen Mikro-Neubauertiegel. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen; zum Schluß spült man das Fällungsgefäß abwechselnd mit Wasser und 30%igem Alkohol aus, um alle Anteile des Niederschlags in den Tiegel zu bringen. Der Niederschlag wird hierauf kurz trocken gesaugt und im Trockenblock bei einer Temperatur von 110° während der Zeit von 10 Minuten getrocknet. Man läßt abkühlen und bringt zur Wägung (Faktor 0,2064). Zur Kontrolle wird der Niederschlag mit Ammonformiat überschichtet und wie oben beschrieben zersetzt. Man glüht dann das zurückgebliebene Metall im H_2-Strom, läßt im CO_2-Strom erkalten und wägt. Beide Methoden führen zum Ziel und geben gut übereinstimmende Resultate.

Da der Niederschlag in 96%igem Alkohol zum Teil löslich ist, muß bei seiner Verwendung als Waschflüssigkeit vorsichtig vorgegangen werden. Es soll höchstens 30%iger Alkohol in möglichst geringer Menge angewendet werden. Die Filtration des Niederschlags muß in der Kälte vorgenommen werden, da sich der Niederschlag in der Wärme in geringer Menge löst; aus den gleichen Gründen ist die Anwesenheit von Ammonsalzen bei der Fällung störend.

Angewendet	Gefunden	
	ausgewogen als Metall	ausgewogen als Komplex
mg	*mg*	*mg*
0,920	0,922	0,925
1,840	1,835	1,839
2,760	2,758	2,765
3,680	3,676	3,682

Trennung des Palladiums von Platin.

Die Trennung des Palladiums vom Platin mittels Methylbenzoylglyoxims wurde der unter Dimethylglyoxim angegebenen Arbeitsvorschrift nachgebildet.

Angewendet		Gefunden	
Pt	Pd	Pt	Pd
mg	*mg*	*mg*	*mg*
3,135	2,760	3,131	2,766
6,270	1,840	6,274	1,842

III. Bestimmung des Palladiums mit Salicylaldoxim.

Im Laufe von Untersuchungen mit Edelmetallegierungen gelang es dem Verfasser, festzustellen, daß das von F. Ephraim[1]) gefundene Kupferreagens Salicylaldoxim zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Palladiums mit sehr gutem Erfolg verwendet werden kann. Da dieses Reagens die Bedingungen, welche zur Anwendung in der Mikroanalyse unerläßlich erscheinen, in hohem Maß erfüllt, wie W. Reif[2]) an Kupferbestimmungen zeigen konnte, war der Gedanke naheliegend, die Palladiumabscheidung mittels Salicylaldoxims in erster Linie mikroanalytisch zu versuchen. Es soll gleich hier vorweg genommen werden, daß diese Untersuchungen nach Schaffung einer geeigneten Methodik zum gewünschten Ziel führten.

Arbeitsvorschrift.

A. Qualitative Abscheidung.

Wird eine schwach mineralsaure Palladiumlösung mit einer wäßrigen Lösung von Salicylaldoxim versetzt, so entsteht ein eigelber amorpher flockiger Niederschlag, welcher durch Schütteln leicht zum Zusammenballen und Absitzen gebracht werden kann. Dem Aussehen nach hat die Fällung eine ähnliche Konsistenz wie die Niederschläge von Halogensilber. Die entstehende Verbindung ist unlöslich in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und verdünntem Alkohol (30%ig), löslich in 96%igem Alkohol, verdünnter Essigsäure, Ammonsalzlösungen und Alkalien. Außer Kupfer und Palladium reagiert auch noch Gold mit Salicylaldoxim. Es scheint bei diesem Edelmetall ebenfalls eine quantitative Fällung vorzuliegen, die teils auf Komplexbildung, teils auf Reduktion zurückzuführen sein dürfte. In konzentrierteren Goldlösungen fällt ein flockiger braun-violetter Niederschlag, der sich nach einiger Zeit dunkelblau verfärbt. In verdünnten Goldlösungen entsteht nach Zugabe des Reagenses eine blaue Färbung der Lösung, allerdings tritt das Absitzen des Niederschlags erst nach mehrstündigem Stehen ein. Versuche, Gold mit Salicylaldoxim quantitativ abzuscheiden, erscheinen nicht aussichtslos und sollen in späterer Zeit fortgeführt werden. Der Kupferverbindung entsprechend konnte für

[1]) a. a. O.

[2]) Mikrochemie **9**, 424 (1931); siehe auch diese Ztschrft. **88**, 38 (1932).

das Palladiumsalicylaldoxim die Formel von der Zusammensetzung $(C_7H_6O_2N)_2Pd$ festgestellt werden, der 28,17% Palladium entsprechen.

B. Quantitative Abscheidung.

Eine schwach mineralsaure Palladiumlösung wird mit einer filtrierten, heißgesättigten wäßrigen Lösung von Salicylaldoxim versetzt. Es entsteht eine eigelbe Fällung, die durch vorsichtiges Schütteln des Reagensgefäßes zur Ballung und zum Absitzen gebracht wird. Nach halbstündigem Absitzen in der Kälte wird der Niederschlag in einen Mikro-Neubauertiegel gehebert. Das Fällungsgefäß wird abwechselnd mit kaltem Wasser und 30%igem Alkohol ausgespült, um die letzten Anteile der Fällung in den Tiegel zu befördern. Man wäscht hierauf den Niederschlag einige Male mit Wasser und 30%igem Alkohol. Der Neubauertiegel wird in dem oben beschriebenen Trockenblock bei 110° getrocknet und nach dem Abkühlen zur Wägung gebracht (Faktor 0,2817). Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate waren durchweg befriedigend; sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Es wurde auch versucht, die Verbindung zu zersetzen und das zurückbleibende Metall durch Wägung zu bestimmen. Diese Methodik ergab anfangs keine zufriedenstellende Werte, da Niederschlagsanteile beim Erwärmen sehr leicht verpuffen und dadurch aus dem Tiegel geschleudert werden. Der Niederschlag wurde deshalb, wie in den beiden anderen Fällen, im Neubauertiegel mit festem Ammonformiat überschichtet, in einen Rosetiegel gebracht und durch vorsichtiges Erwärmen über der Flamme eines Mikrobrenners zersetzt. Hierauf wurde im H_2-Strom geglüht, im CO_2-Strom erkalten gelassen und zur Wägung gebracht. Bei Befolgung dieser Arbeitsvorschrift wurden immer gute Werte erhalten.

Angewendet	Gefunden	
	ausgewogen als Metall	ausgewogen als Komplex
mg	*mg*	*mg*
0,920	0,916	0,924
1,840	1,833	1,841
2,760	2,755	2,758
3,680	3,678	3,683

Trennung des Palladiums von Platin.

Die Trennung des Palladiums von Platin mittels Salicylaldoxims wurde der unter Dimethylglyoxim angegebenen Arbeitsvorschrift nachgebildet.

Angewendet		Gefunden	
Pt	Pd	Pt	Pd
mg	*mg*	*mg*	*mg*
3,135	2,760	3,138	2,762
6,270	1,840	6,267	1,844

Makrochemische Untersuchungen über die Fällung des Palladiums mittels Salicylaldoxims, bezw. Versuche mit diesem Reagens in der Edelmetallanalyse, sind im Gange und sollen später mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß Dimethylglyoxim, Methylbenzoylglyoxim und Salicylaldoxim zur mikroanalytischen Bestimmung des Palladiums gut geeignet sind. Die Ermittlung des Gehalts an Palladium erfolgte bei Dimethylglyoxim als Fällungsmittel durch Verglühen des Niederschlags und Wägung des Metalls, während bei Abscheidung mittels Methylbenzoylglyoxims und Salicylaldoxims die Niederschläge nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen direkt zur Wägung gebracht werden können.

Es erscheint mir als angenehme Pflicht, Herrn Dozenten R. Strebinger, Leiter des Instituts für Mikroanalyse an der technischen Hochschule in Wien, für die tatkräftige Förderung meiner Arbeit ergebenst zu danken.

Chinaldinsäure als analytisches Reagens.

Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran. Colorimetrische Bestimmung von Eisen

Von

Priyadaranjan Rây und **Mukul Kumar Bose**[1]).

[Eingegangen am 28. August 1933.]

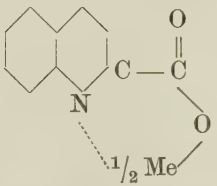
Die Verwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse hat für die Entwicklung der analytischen Chemie in neuerer Zeit eine erhebliche Bedeutung gewonnen. Nach R. Berg[2]) ist 8-Oxychinolin ein sehr geeignetes Reagens zur Bestimmung von Magnesium, Aluminium, Kupfer, Cadmium, Zink usw. und zu ihrer Trennung von anderen Elementen.

In Anbetracht der Eigenschaften von 8-Oxychinolin war zu erwarten, daß α-Chinaldinsäure unter Bildung eines fünfgliedrigen Rings unlösliche, charakteristische, innere Metallkomplexe bilden würde. Dies ist, wie in

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Dipl.-Ing. Lina Keil.
[2]) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927).

dieser Arbeit beschrieben wird, tatsächlich der Fall. Die Säure ist zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Zink und Uran und zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Phosphor, Arsen, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan usw. mit gutem Erfolg verwendet worden. Nach unseren Untersuchungen ist Chinaldinsäure ein spezifisches Reagens auf Kupfer bei Abwesenheit von Eisen und Zink; sie kann daher zum Nachweis von Kupfer in Gegenwart aller Elemente mit Ausnahme von Eisen benutzt werden. Auch für Zink sind gewisse wichtige Trennungen ausgearbeitet worden, so z. B. die Trennung des Zinks von Mangan, Magnesium, Calcium, Barium und Phosphorsäure. Eisen wurde mit einer Empfindlichkeit von 1:14500000 colorimetrisch bestimmt.

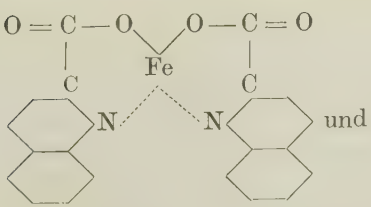
Die folgende Formel soll die Metallverbindungen der Säure erklären, in der das Metallatom mit dem N-Atom und der Carboxylgruppe einen geschlossenen fünfgliedrigen Ring bildet.



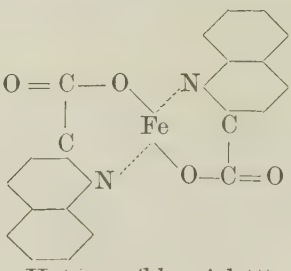
(Me = Cu, Cd, Zn, Fe").

Aus dieser Struktur ergibt sich für die Salze der Chinaldinsäure ihre Beständigkeit und Unlöslichkeit. Die ungewöhnliche rotviolette Farbe der Ferroverbindung bestätigt diese Annahme.

Interessante Beobachtungen wurden bei der Ferroverbindung gemacht. Fällt man in der Kälte, so bildet sich zuerst ein dunkelroter, ziemlich löslicher Niederschlag, der schnell, besonders bei Temperaturerhöhung, in eine schwer lösliche, blauviolette Modifikation übergeht. Wegen dieser sehr schnellen Umwandlung ist eine Untersuchung der Eigenschaften der roten Verbindung nicht möglich. Daß es sich hierbei um eine Isomerieerscheinung handelt, ist offensichtlich. Eine solche Isomerie kann nur durch die Bildung eines koordinativ vierwertigen Komplexes in ebener Anordnung erklärt werden, wie dies das folgende Schema zeigt.



und



I cis (rot) II trans (blauviolett)

In I sind die beiden Sauerstoff-, bezw. die beiden N-Atome benachbart, dagegen sind sie in II diagonal gelagert.

Die unbeständige rote Verbindung entspricht der cis-Form, die beständige blauviolette der trans-Form. Kürzlich ist von S. Sugden[1]) z. B. eine ähnliche cis-trans-Isomerie bei dem koordinativ vierwertigen Nickelbenzylmethylglyoxim festgestellt worden.

H. Skraup[2]) beobachtete, was auch hier erwähnt werden soll, daß alle Pyridinverbindungen mit einer Carboxylgruppe in α-Stellung zum N-Atom mit Ferrosulfat eine rötlichbraune Färbung geben, die nach seinen Untersuchungen zum Nachweis dieser α-Carboxylgruppe dient. Aus den rötlichgelb gefärbten Lösungen der Salze der Chinaldinsäure scheiden sich, wie Skraup feststellte, rotviolette glänzende Nädelchen aus.

Die Säure ist, wie erwähnt, ein ausgezeichnetes Reagens zur Bestimmung von Kupfer. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr groß; sie übertrifft bei weitem die eines anderen Reagenses, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

	Trübung	Erkennbarer Niederschlag	Lösung
Na-Salz der Chinaldinsäure	1:20000000	1:2500000	Neutral
	1:15000000	1:2000000	1,5 *ccm* 2n-H_2SO_4 auf 100 *ccm* Lösung
	1:15000000	1:2000000	2 *ccm* 4n-Essigsäure auf 100 *ccm* Lösung
8-Oxychinolin	—	1: 630000	In natriumacetathaltiger Lösung
		1: 270000	In alkalisch-tartrathaltiger Lösung
Salicylaldoxim	1: 1000000	1: 10000	

Bei der Bestimmung des Cadmiums mit Chinaldinsäure erhält man gute Werte; die Methode ist ebenfalls genau. Die Empfindlichkeit der Reaktion bei einem erkennbaren Niederschlag ist 1:800000, die mit 8-Oxychinolin in natriumacetathaltiger Lösung 1:416000. Bei einem Verhältnis von 1:1500000 tritt in neutraler Lösung des Reagenses eine Trübung auf.

Die Bestimmung des Zinks mit Chinaldinsäure ist, wie unsere Versuche ergaben, auch genau und schnell ausführbar. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt bei einem sowohl aus neutraler als auch aus verdünnter essigsaurer Lösung erhaltenen Niederschlag 1:2000000, die von 8-Oxychinolin in natriumacetathaltiger Lösung nur 1:1000000. Bei einem Verhältnis von 1:15000000 tritt Opalescenz auf.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 246.

[2]) Monatsh. f. Chem. 7, 210 (1886); vergl. diese Ztschrft. **26**, 640 (1887).

Somit ermöglicht die Säure einerseits eine schnelle und genaue Bestimmung von Kupfer und Zink, andererseits auch die Trennung von verschiedenen, bereits angegebenen Elementen.

Das Reagens ist zwar etwas teuer, es kann jedoch leicht aus dem Niederschlag und dem Filtrat unverändert zurückgewonnen werden.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Chinaldinsäure.

Die Säure wurde aus Chinaldin nach der von D. L. Hammick[1]) angegebenen Methode hergestellt. Der Schmelzpunkt der umkrystallisierten Säure wurde zu 155—156° gefunden; er stimmt mit dem der reinen Säure überein.

Salze der Chinaldinsäure.

Chinaldinsäure bildet mit vielen Metallen normale Salze. Diese können, wie bereits mitgeteilt, als innere Metallkomplexsalze betrachtet werden. In der Literatur sind nur die Kupfer- und Calciumsalze erwähnt. Das Kupfersalz ist grün und in hohem Maß unlöslich. Man kann es aus sauren Lösungen fällen. Das Calciumsalz dagegen ist in Wasser merklich löslich und kann aus sauren Lösungen nicht ausgeschieden werden. Außer diesen beiden Salzen bildet die Säure mit Quecksilber, Blei, Silber, Cadmium, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen usw. Salze und Verbindungen bestimmter Zusammensetzung, basische Salze mit Eisen, Uran, Aluminium, Chrom usw. Cadmium- und Zinksalze können aus neutraler und besonders aus essigsaurer Lösung quantitativ gefällt werden. Uran bildet einen gelben, unlöslichen amorphen Niederschlag, der sich in Säuren löst. Ferrisalzlösungen geben eine amorphe gelbe Fällung, die in verdünnten Mineralsäuren ziemlich löslich ist. Genau so verhalten sich Aluminium und Chrom. Dagegen erhält man mit Ferrosalzen zuerst einen dunkelroten, flockigen Niederschlag, der schnell in Violett übergeht. Mit Spuren von Ferroeisen bekommt man eine blaßrote Farbe, die durch Kaliumcyanid intensiver wird. Hierauf läßt sich eine colorimetrische Bestimmung von Eisen gründen. Blei und Silber geben weiße, in Wasser schwer lösliche Niederschläge, die sich aber leicht in Mineralsäuren oder Essigsäure lösen. Nickel- und Kobaltsalze sind rötlichweiß, bezw. weiß. Was ihre Löslichkeit anbetrifft, so verhalten sie sich wie die Silber- und Bleisalze.

Kupfersalz der Chinaldinsäure.

Die Verbindung wird durch tropfenweises Zufügen eines geringen Überschusses der wäßrigen Lösung der Säure oder ihres Natriumsalzes zur siedenden angesäuerten Lösung von Kupfersulfat unter Rühren gefällt. Dann wird filtriert, mit heißem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen und bei 125° getrocknet.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) **123**, 2882 (1923).

Gefunden: 14,8% Cu. Der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2.Cu.H_2O$ entspricht ein Gehalt von 14,96% Cu.

Das in der Literatur angegebene Salz hat folgende Zusammensetzung: $(C_{10}H_6NO_2)$ Cu. 2 H_2O.

Fällt man aus kalter, neutraler Lösung, so ist das Salz ziemlich voluminös und schleimig; aber aus einer heißen, sauren Lösung erhält man einen grünen körnigen krystallinischen Niederschlag, der sehr leicht filtriert und ausgewaschen werden kann. Das Kupfersalz kann bis auf 170° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; es ist in Ammoniak, Alkalien und konz. Mineralsäuren löslich und kann durch Neutralisieren mit Alkali oder Säuren ausgefällt werden.

Cadmiumsalz der Chinaldinsäure.

Dieses Salz fällt man unter Rühren durch tropfenweises Zugeben eines geringen Überschusses der Lösung der Säure oder besser ihres Natriumsalzes zur warmen Lösung von Cadmiumsulfat. Die Lösung neutralisiert man dann mit Ammoniak oder Natriumhydroxyd, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei 120—125° bis zur Gewichtskonstanz.

Gefunden: 24,4% Cu. Der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2$ Cd entspricht ein Gehalt von 24,63% Cd.

Das Cadmiumsalz der Chinaldinsäure fällt als schleimige weiße Masse aus, die sofort krystallin wird. Es schmilzt bei 150° C. In heißem Wasser ist das Salz sehr wenig, in Ammoniak und Säuren aber leicht löslich, woraus es durch Neutralisieren wieder erhalten werden kann. Durch heißes Wasser erleidet das Salz teilweise eine Hydrolyse.

Zinksalz der Chinaldinsäure.

Versetzt man eine heiße, mit verdünnter Essigsäure angesäuerte Zinksulfatlösung unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von Chinaldinsäure oder deren Natriumsalz, so fällt die Zinkverbindung aus. Man filtriert sie, wäscht sie mit heißem Wasser durch Dekantieren so lange aus, bis die letzten Spuren des Reagenses entfernt sind und trocknet sie dann bei 125° bis zur Gewichtskonstanz.

Gefunden: 15,2% Zn. Der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2$ Zn. H_2O entspricht ein Gehalt von 15,29% Zn.

Chinaldinsaures Zink ist weiß und körnig und hat einen Schmelzpunkt von 170° C. In Ammoniak und Mineralsäuren ist es leicht löslich; durch Neutralisieren kann es daraus wieder gewonnen werden.

Ferrosalz der Chinaldinsäure.

Zu einer kalten, etwas salzsaures Hydroxylamin enthaltenden Ferrosulfatlösung gibt man nach und nach unter Rühren die Reagenslösung. Zuerst wird die Farbe der Lösung dunkelrot, dann bildet sich bei weiterem Reagenszusatz ein roter seidenartiger Niederschlag, der beim Rühren schnell in Blauviolett übergeht. Den blauvioletten Niederschlag saugt

man an der Pumpe ab, wäscht ihn mit wenig Wasser und schließlich mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen im Vakuum bis zum konstanten Gewicht wurde er analysiert.

Gefunden: 11,4% Fe und 5,5% N. Der Formel $(C_{10}H_6NO_2)$ Fe . 5 H_2O entspricht ein Gehalt von 11,5% Fe und 5,7% N.

Bei 280° zersetzt sich die Verbindung. In Wasser ist sie etwas löslich, von Säuren wird sie leicht gelöst. Bei schnellem Filtrieren des roten Körpers kann man die Umwandlung von Rot nach Violett auf dem Filter beobachten. Die Löslichkeit der roten Substanz ist viel größer als die der beständigen violetten Verbindung. Unter dem Mikroskop sieht die rote Substanz wie braune Konglomerate aus, die in blaßviolette Nadeln übergehen. Der rote Körper konnte wegen seines unbeständigen Verhaltens nicht isoliert werden.

Bestimmung von Kupfer.

Verwendet wurde Kupfersulfat von Kahlbaum „pro analysi". Der Kupfergehalt der Lösung wurde elektrolytisch bestimmt. Man nahm ein bekanntes Volumen dieser Lösung, verdünnte mit Wasser auf 150—160 *ccm* und säuerte mit 2—5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure an. Dann erhitzte man die Lösung zum Sieden und setzte unter Rühren tropfenweise eine Lösung des Natriumsalzes des Reagenses zu (entsprechend 5 *g* Chinaldinsäure in 150 *ccm* Wasser). Sofort bildete sich ein grüner krystalliner Niederschlag. Nach einigen Minuten setzte sich der Niederschlag ab, der mehrere Male mit heißem Wasser durch Dekantieren ausgewaschen und in einen Goochtiegel filtriert wurde. Er wurde noch so lange weiter ausgewaschen, bis alle Spuren des Reagenses entfernt waren. Der Niederschlag wurde bei 125° getrocknet und dann gewogen. Das Gewicht des Kupfers wurde aus der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2$. Cu . H_2O berechnet. Eine Bestimmung dauert gewöhnlich 1½ Stunden. Bei dieser Bestimmung und auch bei den nachfolgenden wurden Standard-Flaschen und -Büretten für die Maßlösungen und kalibrierte Gewichte zum Wägen verwendet.

Nr.	Gewicht des Cu-Niederschlags *g*	Gefunden Cu *g*	Angewendet Cu *g*	Differenz *g*
1	0,0657	0,00982	0,00982	—
2	0,1976	0,0295	0,0294	+ 0,0001
3	0,1970	0,0294	0,0294	—
4	0,3288	0,0491	0,0491	—
5	0,5261	0,0786	0,0786	—
6	0,3172	0,0474	0,0473	+ 0,0001
7	0,3170	0,04736	0,04730	+ 0,00006
8	0,3168	0,0473	0,0473	—

Aus den Ergebnissen ersieht man, daß die Methode sehr genau und schnell ausführbar ist.

Bestimmung von Cadmium.

Man stellte sich eine Lösung von chemisch reinem Cadmiumsulfat her und bestimmte deren Konzentration nach der Sulfatmethode. Ein genau abgemessenes Volumen der Lösung verdünnte man dann auf 150 *ccm* und erwärmte auf dem Wasserbad einige Minuten. Hierauf gab man tropfenweise unter kräftigem Rühren die Reagenslösung bis zur vollständigen Fällung zu und neutralisierte die Lösung vorsichtig entweder mit Ammoniak oder mit Natronlauge. Den weißen körnigen Niederschlag ließ man absitzen und kühlte die Lösung auf Zimmertemperatur ab. Nach dem Dekantieren mit kaltem Wasser, Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags bis zum Entfernen des Reagenses wurde bei 125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Gewicht des Cadmiums wurde aus der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2\,Cd$ berechnet. Die Bestimmung kann in 1½ Stunden ausgeführt werden.

Nr.	Gewicht des Cd-Niederschlags *g*	Gefunden Cd *g*	Angewendet Cd *g*	Differenz *g*
1	0,1481	0,0365	0,0366	— 0,0001
2	0,1979	0,0487	0,0488	— 0,0001
3	0,0991	0,0244	0,0244	—

Die Werte sind sehr befriedigend.

Bestimmung von Zink.

Chemisch reines Zink (Kahlbaum „pro analysi") wurde in Schwefelsäure gelöst und der Gehalt der Lösung nach der Phosphatmethode bestimmt. Zur Analyse wurde ein bekanntes Volumen der Lösung verwendet. Der Überschuß an Schwefelsäure wurde mit Ammoniak neutralisiert. Dann verdünnte man die Lösung auf 150 *ccm*, säuerte mit 2—5 *ccm* verdünnter Essigsäure an, erhitzte zum Sieden und versetzte tropfenweise unter Rühren mit dem Natriumsalz der Säure, bis die Fällung beendet war. Nach einigen Minuten setzte sich der Niederschlag ab, der mit heißem Wasser durch Dekantieren und nach dem Filtrieren auf dem Filter bis zum Verschwinden des Reagensüberschusses ausgewaschen wurde. Bei 125° wurde er dann getrocknet. Das Gewicht des Zinks ergibt sich aus der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2\,Zn.\,H_2O$. Eine vollständige Bestimmung erfordert nicht mehr als 1½ Stunden. Die Werte sind sehr gut.

Nr.	Gewicht des Zn-Niederschlags *g*	Gefunden Zn *g*	Angewendet Zn *g*	Differenz *g*
1	0,2648	0,0405	0,0405	—
2	0,2645	0,04046	0,0405	— 0,00004
3	0,3976	0,0607	0,0607	—
4	0,5290	0,0809	0,0810	— 0,0001
5	0,6616	0,1012	0,1012	—
6	0,3577	0,0547	0,0547	—
7	0,3574	0,0546	0,0547	— 0,0001
8	0,2860	0,0437	0,0437	—
9	0,4291	0,0656	0,0656	—
10	0,2572	0,0393	0,0393	—

Bestimmung von Uran.

Zur Analyse gelangte eine Lösung von chemisch reinem Uranylnitrat. Der Urangehalt wurde nach der von P. Rây[1]) ausgearbeiteten Hexaminmethode bestimmt. Zur Bestimmung des Urans versetzte man ein bekanntes Volumen der Lösung mit 5—7 *g* Ammoniumchlorid, verdünnte auf 120 *ccm* und erhitzte zum Sieden. Dann gab man zur heißen Lösung unter Rühren tropfenweise die Lösung des Natriumsalzes des Reagenses im Überschuß hinzu. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde filtriert. Zur Erleichterung der Filtration wurde manchmal Filterschleim zugesetzt. Mit einer heißen Lösung, die 5% Hexamin und 5% Ammoniumnitrat enthielt, wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Der Niederschlag wurde naß in einem Platintiegel geglüht und als U_3O_8 gewogen.

Nr.	Gefunden U_3O_8 *g*	Angewendet U_3O_8 *g*	Differenz *g*
1	0,1377	0,1377	—
2	0,1032	0,1033	— 0,0001
3	0,0685	0,0688	— 0,0003
4	0,1030	0,1033	— 0,0003

Trennung des Kupfers von Cadmium.

Man verwendete bekannte Volumina von Kupfer- und Cadmiumsulfatlösungen. Die Mischung wurde auf 150—160 *ccm* verdünnt. Das Kupfer wurde, wie bereits beschrieben, in Gegenwart von 2—10 *ccm*

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 13 (1931).

2 n-Schwefelsäure bestimmt. Filtrat und Waschwasser von der Cu-Fällung wurden auf ungefähr 160 *ccm* eingedampft und mit Ammoniak unter Rühren neutralisiert. Cadmium fiel aus; zur vollständigen Fällung wurde ein weiterer Zusatz des Reagenses (Natriumsalz) gemacht. Cadmium wurde dann, wie schon angegeben, bestimmt.

Die Trennung ließ sich mit der freien Säure in Gegenwart von 2—3 *ccm* Eisessig ausführen. Das Kupfersalz wurde durch Dekantieren

1. Natriumsalz der Chinaldinsäure und Schwefelsäure.

Nr.	Gewicht des Niederschlags *g*	Gefunden *g*	Angewendet *g*	Differenz *g*
1	Cu = 0,3290	0,0492	0,0491	+ 0,0001
	Cd = 0,2476	0,0609	0,0610	− 0,0001
2	Cu = 0,4598	0,1687	0,1687	—
	Cd = 0,3964	0,0976	0,0976	—
3	Cu = 0,1318	0,0197	0,0196	+ 0,0001
	Cd = 0,2475	0,0609	0,0610	− 0,0001
4	Cu = 0,3282	0,0490	0,0491	− 0,0001
	Cd = 0,0991	0,0244	0,0244	—
5	Cu = 0,1974	0,0295	0,0294	+ 0,0001
	Cd = 0,0990	0,0244	0,0244	—
6	Cu = 0,1316	0,0196	0,0196	—
	Cd = 0,0984	0,0242	0,0244	− 0,0002
7	Cu = 0,3942	0,0589	0,0589	—
	Cd = 0,0988	0,0243	0,0244	− 0,0001

2. Chinaldinsäure und Essigsäure.

Nr.	Gewicht des Niederschlags *g*	Gefunden *g*	Angewendet *g*	Differenz *g*
1	Cu = 0,6342	0,0947	0,0946	+ 0,0001
	Cd = 0,1432	0,0353	0,0354	− 0,0001
2	Cu = 0,6341	0,0947	0,0946	+ 0,0001
	Cd = 0,2155	0,0531	0,0531	—
3	Cu = 0,9533	0,1422	0,1420	+ 0,0002
	Cd = 0,2145	0,0528	0,0531	− 0,0003
4	Cu = 0,3161	0,0472	0,0471	+ 0,0001
	Cd = 0,1431	0,0352	0,0354	− 0,0002
5	Cu = 0,6350	0,0949	0,0946	+ 0,0003
	Cd = 0,2869	0,0707	0,0708	− 0,0001

zuerst mit verdünnter Essigsäure enthaltendem heißen Wasser (1 Tropfen Essigsäure auf 30 *ccm* Wasser) und schließlich mit heißem Wasser allein ausgewaschen. Der Niederschlag wurde dann filtriert und in üblicher Weise weiter behandelt.

Trennung des Kupfers von Blei.

Die Trennung wurde in Gegenwart von Essigsäure unter Verwendung von Kupferchlorid und Bleinitrat ausgeführt. Man verdünnte die die beiden Metalle enthaltende Lösung auf ungefähr 200 *ccm*, versetzte mit 7—15 *ccm* Eisessig und erhitzte. Zu dieser heißen Lösung gab man nun unter Rühren tropfenweise die Reagenslösung (Natriumsalz) hinzu, bis alles ausgefallen war. Dann fügte man noch 1 *ccm* der Reagenslösung im Überschuß zu und ließ den Niederschlag absitzen. Die klare Flüssigkeit filtrierte man dann durch einen Goochtiegel, wusch den Niederschlag 3- oder 4mal durch Dekantieren mit einer heißen Lösung aus, die 1 *ccm* Eisessig und einige Tropfen Reagenslösung (Natriumsalz) auf 50 *ccm* Wasser enthielt. Zuletzt wurde nur mit heißem Wasser ausgewaschen.

Nr.	Gewicht des angewendeten Pb *g*	Gewicht des Cu-Niederschlags *g*	Gefunden Cu *g*	Angewendet Cu *g*	Differenz *g*
1	0,0750	0,3279	0,0490	0,0489	+ 0,0001
2	0,1000	0,4366	0,0652	0,0653	— 0,0001
3	0,1020	0,5466	0,0817	0,0816	+ 0,0001
4	0,1150	0,7651	0,1143	0,1142	+ 0,0001

Trennung des Kupfers von Mangan, Nickel und Kobalt.

Diese Trennungen wurden in Gegenwart von 5—8 *ccm* 2 n-Schwefelsäure bei einem Flüssigkeitsvolumen von ungefähr 200 *ccm* vorgenommen. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren mit einer heißen Lösung, die auf 100 *ccm* Wasser 2,5 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und 1 *ccm* Reagenslösung (Natriumsalz) enthielt, ausgewaschen, danach nur noch mit heißem Wasser allein.

Nr.	Gewicht des angewendeten Metalls *g*	Gewicht des Cu-Niederschlags *g*	Gefunden Cu *g*	Angewendet Cu *g*	Differenz *g*
1	0,08 Ni	0,5462	0,0815	0,0814	+ 0,0001
2	0,1 Ni	0,5450	0,0814	0,0814	—
3	0,08 Mn	0,5466	0,0817	0,0814	+ 0,0003
4	0,1 Mn	0,3276	0,0488	0,0488	—
5	0,088 Co	0,4398	0,0658	0,0652	+ 0,0006

Der Wert des Kupfers ist bei Gegenwart von Kobalt infolge von Adsorption etwas zu hoch.

Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Phosphorsäure, Arsensäure und arseniger Säure.

Bei Gegenwart der oben erwähnten Säuren wurde Kupfer in essigsaurer Lösung bestimmt. Der Niederschlag wurde mit verdünnter Essigsäure (1:40), die mit einigen Tropfen Reagenslösung (Natriumsalz) versetzt war, dekantiert und schließlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Bei der Analyse genügten für ungefähr 200 *ccm* Lösung 6—10 *ccm* Eisessig.

Nr.	Gewicht der vorhandenen sauren Oxyde *g*	Gewicht des Cu-Niederschlags *g*	Gefunden Cu *g*	Angewendet Cu *g*	Differenz *g*
1	0,18 P_2O_5	0,5452	0,0813	0,0814	— 0,0001
2	0,12 P_2O_5	0,4364	0,0651	0,0652	— 0,0001
3	0,10 As_2O_3	0,5468	0,0817	0,0814	+ 0,0003
4	0,10 As_2O_5	0,5473	0,0818	0,0814	+ 0,0004
5	0,10 As_2O_3 + As_2O_5	0,5457	0,0814	0,0814	—

Trennung des Zinks von Mangan.

Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit des Mangansalzes der Chinaldinsäure in verdünnter Essigsäure. Zu der heißen sauren Lösung (5—10 *ccm* Eisessig auf 200 *ccm* Lösung) von Zink und Mangan ließ man unter Rühren tropfenweise Reagenslösung (Natriumsalz) bis zu einem Überschuß zufließen. Nach dem Absetzen des Niederschlags, das nach einigen Minuten eintrat, dekantierte man zuerst mit einer heißen, verdünnten Essigsäure (1:40), der man einige Tropfen Reagenslösung (Natriumsalz) zusetzte. Dann wusch man mit heißem Wasser aus. Im

Nr.	Gewicht des angewendeten Mn *g*	Gewicht des Zn-Niederschlags *g*	Gefunden Zn *g*	Angewendet Zn *g*	Differenz *g*
1	0,0520	0,2851	0,0436	0,0437	— 0,0001
2	0,0527	0,1438	0,0220	0,0219	+ 0,0001
3	0,0396	0,3849	0,0589	0,0590	— 0,0001
4	0,0396	0,3862	0,0591	0,0590	+ 0,0001
5	0,0520	0,5162	0,0788	0,0787	+ 0,0001
6	0,0520	0,5150	0,0787	0,0787	—
7	0,1040	0,7721	0,1181	0,1180	+ 0,0001
8	0,0780	0,6427	0,0983	0,0983	—
9	0,1100	0,7724	0,1182	0,1180	+ 0,0002
10	0,1170	0,9013	0,1379	0,1377	+ 0,0002

Filtrat kann das Mangan als Sulfat nach dem Fällen als Sulfid bestimmt werden.

Diese Methode ermöglicht eine schnelle und genaue Trennung des Zinks von Mangan.

Trennung des Zinks von Magnesium.

Eine heiße, mit 2 *ccm* Eisessig angesäuerte Lösung (ungefähr 200 *ccm*) von Zink und Magnesium versetzte man tropfenweise unter Rühren mit der Reagenslösung (Natriumsalz). Nach einiger Zeit setzte sich der Niederschlag ab, den man dann in einen Gooch tiegel filtrierte und mit heißem Wasser auswusch. Im Filtrat wurde Magnesium als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Nr.	Gewicht des Zn-Niederschlags *g*	Gefunden *g*	Angewendet *g*	Differenz *g*
1	0,3061	Zn = 0,0468	0,0469	− 0,0001
		Mg = 0,0203	0,0204	− 0,0001
2	0,4096	Zn = 0,0627	0,0625	+ 0,0002
		Mg = 0,0203	0,0204	− 0,0001
3	0,5110	Zn = 0,0782	0,0782	—
		Mg = 0,0339	0,0340	− 0,0001
4	0,5113	Zn = 0,0783	0,0783	—
		Mg = 0,0408	0,0408	—
5	0,7158	Zn = 0,1096	0,1096	—
		Mg = 0,1021	0,1020	+ 0,0001

Die Werte sind recht gut.

Zur Trennung des Zinks von Magnesium[1]) wurde auch 8-Oxychinolin verwendet. Die Genauigkeit der Werte wird jedoch bis zu einem gewissen Grad durch die schwierige Entwässerung des Niederschlags beeinflußt.

Trennung des Zinks von Calcium und Barium.

Diese Trennungen wurden genau so wie die von Magnesium ausgeführt; für ungefähr 170 *ccm* Lösung wurden 3—6 *ccm* Eisessig verwendet.

Nr.	Gewicht des anwesenden Metalls *g*	Gewicht des Zn-Niederschlags *g*	Gefunden Zn *g*	Angewendet Zn *g*	Differenz *g*
1	0,05 Ba	0,3334	0,0510	0,0509	+ 0,0001
2	0,075 Ba	0,6660	0,1019	0,1018	+ 0,0001
3	0,06 Ca	0,5551	0,0849	0,0849	—
4	0,08 Ca	0,4436	0,0679	0,0679	—

[1]) R. Berg, diese Ztschrft. **71**, 171 (1927).

Bestimmung des Zinks in Gegenwart von Phosphorsäure.

Die Zink und phosphorsaures Salz enthaltende Lösung (ungefähr 200 *ccm*) wurde mit Essigsäure angesäuert (6 *ccm* Eisessig) und erhitzt, bis der Niederschlag von Zinkphosphat sich löste. Zu dieser heißen Lösung gab man tropfenweise die Reagenslösung, bis die Fällung beendet war. Nach einigen Minuten setzte sich der Niederschlag ab. Er wurde dann abfiltriert und wie bei der Trennung von Mangan mit Wasser, das einige Tropfen Essigsäure und Reagenslösung (Natriumsalz) enthielt, dekantiert.

Nr.	Gewicht von anwesendem P_2O_5 *g*	Gewicht des Zn-Niederschlags *g*	Gefunden Zn *g*	Angewendet Zn *g*	Differenz *g*
1	0,15	0,6137	0,0939	0,0938	+ 0,0001
2	0,20	0,4083	0,0624	0,0625	— 0,0001
3	0,10	0,4085	0,0625	0,0625	—
4	0,25	0,5109	0,0782	0,0782	—

Die Werte sind sehr befriedigend.

Colorimetrische Bestimmung des Eisens.

Das Natriumsalz der Chinaldinsäure gibt mit sehr verdünnten, neutralen Ferrosalzlösungen eine blaßrote, mit konz. Lösungen aber eine dunkelrote Färbung. Die Farbe wird durch Zusatz einer verdünnten Kaliumcyanidlösung viel intensiver. Zur Reduktion etwa vorhandenen Ferrisalzes wurde zuerst salzsaures Hydroxylamin zugesetzt, dann wurde eine verdünnte Lösung des Reagenses (Natriumsalz) zugegeben und schließlich Kaliumcyanid. Eisen kann auf diese Weise in Gegenwart von ziemlich großen Mengen Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink usw. bestimmt werden.

Untersuchte man im Duboscq colorimeter, so war die Intensität der Farbe der Konzentration des vorhandenen Eisens proportional. Die colorimetrischen Bestimmungen waren zufriedenstellend. Die Anwesenheit großer Mengen Aluminium, Kupfer usw. erschwert wegen der Unlöslichkeit ihrer Niederschläge oder wegen Verdeckung der gebildeten Farbe die quantitative Bestimmung.

Zu der zu bestimmenden Lösung wurden in der angegebenen Reihenfolge 1 *ccm* einer 5%igen salzsauren Hydroxylaminlösung, 1 *ccm* 1%ige Lösung des Reagenses (Natriumsalz) und 1 *ccm* 10%ige Kaliumcyanidlösung zugegeben. Die auftretende blaßrote Farbe zeigt die Gegenwart von Eisen an. Die Empfindlichkeit oder die Grenzkonzentration ist 1:14500000, die Erfassungsgrenze oder die geringste nachweisbare Menge = 0,172 γ.

Zum Vergleich seien hier die Konzentrationsgrenze und die Erfassungsgrenze verschiedener Reagenzien für Eisen angegeben.

Reagens	Konzentrationsgrenze	Erfassungsgrenze γ
K_3FeCy_6	—	0,7
KCNS	1: 1 600 000	0,25
K_4FeCy_6	—	0,05
Thioglykolsäure	1: 10 000 000	—
Oximino-acetophenon .	1: 30 000 000	—
Dimethylglyoxim . . .	1: 100 000 000	0,04
Chinaldinsäure.	1: 14 500 000	0,172

Bei Gegenwart von Kupfer wird die Empfindlichkeit der Reaktion geringer; sie ist bei 1000 Teilen Kupfer nur 1:6000000 und bei 2000 Teilen Kupfer beträgt die Erfassungsgrenze nur 1,72 γ. Bei Anwesenheit von 800 Teilen Kobalt oder Nickel wurde derselbe Wert (1,72 γ) gefunden.

Für die quantitative Bestimmung wurde ein bekanntes Volumen der zu analysierenden Lösung verwendet und die Farbe, wie oben angegeben, entwickelt. Das Volumen wurde dann auf 100 *ccm* verdünnt. Eine Standardlösung bekannten Eisengehaltes wurde ähnlich behandelt. Die Farbe der beiden Lösungen wurde mit dem Colorimeter verglichen. Bei längerem Stehen verblaßt die Farbe allmählich, besonders bei Temperaturerhöhung. Deshalb müssen die Lösungen während der Messung gekühlt werden.

Ein Dolomit, der 0,25% Eisen enthielt, gab nach dieser Methode 0,26% Eisen.

Zurückgewinnung des Reagenses.

Das Reagens wurde sowohl aus den Filtraten als auch aus den Kupfer-, Cadmium- und Zink-Niederschlägen zurückgewonnen. Aus den Filtraten wurde es als Kupfersalz gefällt. Dieses wurde abfiltriert, gewaschen und durch längeres Behandeln mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das gebildete Kupfersulfid wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und die Säure durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Aus den Kupfer- und Cadmiumverbindungen konnte die Säure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gewonnen werden.

Den Zinkniederschlag löste man in Schwefelsäure und verdünnte die Lösung bis zum Auftreten des Niederschlags. Dann wurde durch Zusatz von Kupfersulfat gefällt.

Zusammenfassung.

1. Verschiedene, seither noch nicht beschriebene Metallsalze der Chinaldinsäure, wie z. B. Cadmium-, Zink- und Ferrosalze, wurden her-

gestellt; das Auftreten von zwei verschiedenen Modifikationen (cis- und trans-Form) beim Ferrosalz wurde erklärt.

2. Methoden zur Bestimmung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran mit Chinaldinsäure wurden mit guten Ergebnissen ausgearbeitet. Diese ermöglichen eine schnelle und genaue Bestimmung von Kupfer, Zink und Cadmium.

3. Die Trennung des Kupfers von Cadmium, Blei, Mangan, Nickel, Kobalt, Phosphorsäure, Arsensäure und arseniger Säure und die des Zinks von Mangan, Calcium, Barium, Magnesium und Phosphorsäure wurden mit gutem Erfolg durchgeführt.

4. Die Verwendung des Reagenses zum mikrochemischen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens wurde ebenfalls beschrieben.

Calcutta, Chemisches Laboratorium, University College of Science.

Über jodometrische Mikrobestimmung von JO_3' und Cr_2O_7'' in kleinen Konzentrationen. Verwendung von Silberkatalyse.

Von

S. Kühnel Hagen.

Aus dem Chemischen Laboratorium A der königl. Technischen Hochschule Kopenhagen. (Prof. Dr. J. A. Christiansen.)

[Eingegangen am 13. Oktober 1933.]

Bei der titrimetrischen Bestimmung von JO_3' und Cr_2O_7'' in sehr kleinen Konzentrationen ist es unmöglich, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln einen scharfen Stärkeumschlag zu bekommen. Im folgenden wird eine Methode zur Ausführung solcher jodometrischer Titrierungen sehr kleiner Mengen von JO_3' und Cr_2O_7'' in größeren Flüssigkeitsmengen (100 ccm) beschrieben. Die Unsicherheit der Einzelbestimmungen war kleiner als 4×10^{-8} Äquivalente auf einen Gesamtgehalt von etwa 2×10^{-5} Äq. CrO_4'' in 100 *ccm*, also ungefähr $2^0/_{00}$.

Apparatur: Mikrobürettenflasche mit Schliffen und mit 5 *ccm*-Mikrobürette. Der Apparat ist in dieser Zeitschrift[1]) beschrieben. Mit Rücksicht auf die sehr feine Dosierung war die Auslaufcapillare der Bürette ziemlich eng dimensioniert. Die Auslaufzeit der 5 *ccm* war 12 Minuten.

CO_2-Behälter (gewöhnliche käufliche Kohlensäure) mit Reduzierventil. Erlenmeyerkolben aus gewöhnlichem Glas. Kolben aus „Pyrex"- oder „Duran"-Glas sind für diesen Zweck nicht empfehlenswert.

[1]) Diese Ztschrft. **83**, 170 (1931).

Lösungen und Reagenzien: Die Natriumthiosulfatlösung (etwa 0,01 n) wurde unter sorgfältigem Schutz gegen CO_2 (z. B. mittels N_2-Strom), aus einer gealterten 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung durch Verdünnen mit redestilliertem und von CO_2 befreitem Wasser hergestellt. Die $Na_2S_2O_3$-Lösung wurde, wie später beschrieben, auf KJO_3 eingestellt und zeigte keine Änderung der Konzentration nach 4 Monaten (hergestellt d. 24.1.32; 26.1.: 0,01335 n, 9.4.: 0,01336 n, 8.5.: 0,01336 n). Die KJO_3-Lösung (0,005006 n) wurde durch Verdünnen einer genau eingestellten 0,1 n-KJO_3-Lösung mit redestilliertem Wasser in der berechneten Menge hergestellt (0,1 n-KJO_3-Lösung ist beinahe unbegrenzt haltbar). Schwefelsäure (etwa 4 n), aus konz. Schwefelsäure durch Verdünnen mit redestilliertem Wasser hergestellt und ½ Stunde ausgekocht. Silbernitratlösung (etwa 10^{-3} molar) aus Silbernitrat z. A. durch Lösen in redestilliertem Wasser hergestellt. Stärkelösung nach F. P. Treadwell[1]). Festes Kaliumjodid: Merck z. A. (J- und KJO_3-frei).

Die Titerstellung der Thiosulfatlösung.

(Alle Pipetten und die Mikrobürette sind mit Wasser ausgewogen).

In einen 300 *ccm* fassenden konischen Kolben mit Glasstöpsel werden 10,04 *ccm* KJO_3-Lösung (n = 0,005006) eingetragen und mit 10 *ccm* 4 n-Schwefelsäure und 10 *ccm* 10^{-3} m-$AgNO_3$-Lösung versetzt; darauf wird mit 70 *ccm* redestilliertem Wasser verdünnt. Durch die Mischung wird ½ Stunde ein lebhafter CO_2-Strom durchgeleitet, um Sauerstoff zu entfernen. Die Kohlensäure wird ohne Reinigung direkt aus der Kohlensäure-Stahlbombe genommen. Die danach folgenden Operationen müssen in orangem oder rotem Licht vorgenommen werden. Nach dem CO_2-Durchleiten wird 1 *g* festes Kaliumjodid zugegeben, der Kolben bis zur vollständigen Lösung des Kaliumjodids umgeschwenkt und die Reaktionsmischung 5 Minuten im Dunkeln hingestellt. Nach dieser Reaktionszeit wird, nach Zugabe von 3 *ccm* Stärkelösung mit Thiosulfat (oranges Licht!) titriert. Das orange Licht ist notwendig, da während der Titration der Luftsauerstoff nicht abgehalten wird. In dieser Belichtung ist wegen des aufgeschlemmten Silberjodids der Stärkeumschlag schwer zu erkennen, weshalb es notwendig ist, sich eine Vergleichslösung herzustellen, die in einem ähnlichen Kolben dasselbe Volumen einnimmt und dieselbe Silberjodid-Menge desselben Dispersitätsgrades enthält. Diese Vergleichslösung wird deshalb am besten durch Übertitrieren einer Analyse hergestellt.

Analysen von JO_3' und CrO_4''.

a) Bei Bestimmungen von JO_3' geht man genau in der Weise vor wie bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung beschrieben.

b) Bei Bestimmungen von J_2 wird J_2 nach Destillation in einer von Sauerstoff befreiten KJ-Lösung aufgefangen. Man titriert nach Zusatz von $AgNO_3$, H_2SO_4 und Stärkelösung wie oben angegeben.

[1]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 555 (1921).

Die KJ-Lösung darf bei der Jodabsorption etwas konzentrierter sein (3 *g*/100 *ccm*), um Verlust am J_2 zu verhindern. Man fügt dann entsprechend mehr $AgNO_3$ hinzu, denn es ist von ausschlaggebender Bedeutung, daß man während des Titrierens wirklich ungelöstes aufgeschlemmtes Silberjodid in der Reaktionsmischung hat. Es scheint nämlich, als ob es die AgJ-Partikel und nicht die Ag-Ionen sind, die die Jod-Stärkereaktion katalysieren.

c) Bei Bestimmungen von CrO_4'' geht man wie bei a) vor, doch muß man hier im Dunkeln eine Reaktionszeit von ½ Stunde statt 5 Minuten verstreichen lassen, um sicher zu sein, daß der Redoxprozeß zu Ende gelaufen ist.

Es soll im folgenden — teilweise durch experimentelle Tatsachen beleuchtet — die Bedeutung der für diese Titriermethode speziellen Vorsichtsmaßregeln, und zwar A. die Verwendung von $AgNO_3$, B. das Durchleiten von CO_2 und C. die Verwendung von rotem oder orangem Licht besprochen werden.

A. Verwendung von $AgNO_3$.

Es hat sich gezeigt, daß der Stärkeumschlag bei so geringfügigem Zusatz von Thiosulfat, wovon hier die Rede ist (etwa 5×10^{-8} Äq. in 100 *ccm*) sehr „kriechend" wird. Eine Reaktionsdauer von mehreren Minuten zwischen den einzelnen Zusätzen war oft notwendig, ehe Farbkonstanz erreicht wurde. Dieser Übelstand wird durch Silber aufgehoben, indem der Umschlag, wenn aufgeschlemmtes Silberjodid anwesend ist, praktisch sofort eintritt. Daß es das Silberjodid ist, das diese Wirkung hervorruft, geht daraus hervor, daß bei sämtlichen Bestimmungen, bei denen eine größere KJ-Konzentration alles Silberjodid als Komplex-Ionen in Lösung hielt, immer ein „kriechender" Umschlag beobachtet wurde.

Leider wird der Vorgang: $2\,J' + O + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow H_2O + 2\,J$ auch durch Silber katalysiert: bei allen Versuchen, bei denen Ag anwesend war, traten sehr schnell kräftige „Nachbläuungen" ein, wenn die Austreibung des Sauerstoffs nicht sehr gründlich durchgeführt worden war, auch wenn man die fertig titrierten Analysen im Dunkeln aufbewahrte.

B. Durchleiten von CO_2.

Die Bedeutung des Durchleitens geht deutlich aus folgendem Versuch hervor, bei dem eine Chromatbestimmung teils ohne CO_2-Durchleiten, teils nach demselben durchgeführt wurde. Die Thiosulfatlösung war bei diesen Bestimmungen 0,04 n. Die Zahlen geben den Verbrauch an Thiosulfatlösung in *ccm* beim Titrieren genau derselben Menge Chromat an.

1. Ohne vorhergehendes CO_2-Durchleiten:

0,883, 0,870, 0,881, 0,876, 0,868, 0,858, 0,877, 0,860, 0,866 M: 0,871.

2. Nach vorhergehendem CO_2-Durchleiten:
0,704, 0,700, 0,704, 0,708, 0,711, 0,704, 0,708, 0,704 M: 0,705.

Die Abweichung der bei den beiden Bestimmungsverfahren erhaltenen Werte beträgt 24%. Bei JO_3'-Bestimmungen weichen die Resultate nur 3% voneinander ab, was sicherlich mit dem schnelleren Verlauf des Vorgangs: $JO_3' + J'$ zusammenhängt. Man darf wohl annehmen, daß die zwei Vorgänge

$$\text{I. } CrO_4'' + 3\,J' + 8\,H^{\cdot} \longrightarrow Cr''' + 3\,J + 4\,H_2O \text{ und}$$
$$\text{II. } JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow 6\,J + 3\,H_2O$$

beide den Vorgang III: $2\,J' + 2\,H^{\cdot} + O \longrightarrow 2\,J + H_2O$ induzieren, und zwar der erste langsamer verlaufende mehr als der zweite.

C. Verwendung von künstlichem Licht.

Unter Voraussetzung quantitativer Entfernung des Sauerstoffs vor der Titration und absoluten Fernhaltens desselben während des Titrierens dürfte die Verwendung von künstlichem Licht nicht notwendig sein. Da man indessen nicht im CO_2-Strom titriert (1 *g* KJ/100 *ccm* reicht nicht aus, um Verlust an Jod während des Durchleitens zu verhindern) ist diese Maßregel notwendig. Eine Reihe von Versuchen wurde vorgenommen, um den Einfluß des Lichtes näher zu studieren. Es wurden sowohl Kolben aus SiO_2-reichem Pyrexglas als auch aus gewöhnlichem Glas verwendet. Ebenso sind Versuche teils mit $AgNO_3$-Zusatz und teils ohne diesen ausgeführt worden. Als Maß für den Einfluß des Lichtes wurde die „Nachbläuung" benutzt, indem die Proben nach dem Fertigtitrieren verschieden lang in zerstreutes aber starkes Tageslicht gestellt wurden. Die „Nachbläuung" wurde durch Titrieren mit 0,04 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt. CO_2-Durchleiten wurde nicht angewendet, und die Titrierungen wurden im Tageslicht vorgenommen. Die Verhältnisse lagen also extrem ungünstig. Die bei dem Nachtitrieren verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung stellen also ein Maß für den Einfluß des Lichtes dar. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

A. Ohne Zusatz von $AgNO_3$:		
Nach Titrieren 1½ Stdn. im Tageslicht	Pyrexglaskolben:	0,055 *ccm*
	gew. Glas:	0,042 *ccm*
B. Mit Zusatz von $AgNO_3$:		
Nach Titrieren 1 Stde. im Dunkeln	Pyrex:	0,028 *ccm*
	gew.:	0,025 *ccm*
Nach Titrieren ½ Stde. im Tageslicht	Pyrex:	0,215 *ccm*
	gew.:	0,172 *ccm*
Nach Titrieren 1 Stde. im Tageslicht	Pyrex:	0,281 *ccm*
	gew.:	0,240 *ccm*

Es geht hieraus deutlich hervor: 1. der Einfluß der Glassorte, und zwar, daß SiO_2-reiches Glas zu einem größeren Photoeffekt Anlaß gibt als

SiO_2-ärmeres, 2. daß Anwesenheit von AgJ im hohen Grad die Oxydation des Kaliumjodids durch gelösten Sauerstoff katalysiert und 3. daß der Effekt im Dunkeln sehr klein ist.

Um schließlich ein Bild von der Genauigkeit der Methode zu geben, sollen folgende neun Bestimmungen der Molarität einer $K_2Cr_2O_7$-Lösung (von dem berechneten Gehalt: $120{,}55 \times 10^{-6}$ molar) angeführt werden. Die Schwefelsäure-Konzentration wurde variiert, und es zeigt sich, daß die Resultate von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration weitgehend unabhängig waren.

Molarität an H_2SO_4	Verbrauch an $Na_2S_2O_3$-Lösung (n = 0,01335) *ccm*			
0,1	1,352	1,348	1,354	Im Mittel: 1,353 *ccm* Mol. d. $K_2Cr_2O_7$ gef.: $120{,}5 \times 10^{-6}$
0,2	1,352	—	—	
0,4	1,351	1,352	—	
0,6	1,353	—	—	
0,8	1,358	1,353	—	

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Molekulargewichtsbestimmung. Eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Molekulargewichts haben A. C. Bratton jr. und H. L. Lochte[1]) angegeben. Diese beruht auf dem Prinzip von Victor Meyer mit gewissen Abänderungen, da die Messung nur geringer Dampfvolumina mit Schwierigkeiten verbunden ist.

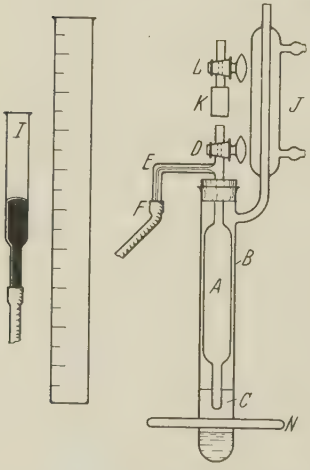


Abb. 45.

Aus nebenstehender Abb. 45 ist die Konstruktion der benötigten Apparatur ersichtlich. Diese besteht zunächst aus einem inneren Rohr A nebst Anschluß an ein Quecksilbermanometer und einem Mantel B, der seitlich in einen Kühler J ausläuft. Das untere verjüngte Ende von A ist von drei Zinnringen umgeben, um das Rohr genau zentrisch im Mantelrohr B einsetzen zu können. Das obere Ende von A läuft in einen Hahn D mit einer Bohrung von 1,5—2 *mm* aus. Unterhalb desselben zweigt ein Capillarrohr E

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 365 (1932).

von 0,5 *mm* innerem Durchmesser ab, das zu einem Quecksilberniveaugefäß führt.

Der Apparat wird durch eine Asbestplatte N vor Überhitzung der Dämpfe in B geschützt. Zur Durchführung einer Bestimmung werden etwa 2—10 *mg* der zu untersuchenden Substanz in eine einem Schmelzpunktsröhrchen ähnliche Capillare eingewogen. In B wird eine etwa 15—20° oberhalb des Siedepunktes der zu untersuchenden Substanz siedende Flüssigkeit eingefüllt und zum lebhaften Sieden erhitzt. Man läßt das Quecksilber durch entsprechende Bewegung des Niveaugefäßes I bis zum Beginn F der Capillare E ansteigen. Beim Schließen von D soll darauf keine Veränderung der Höhe des Quecksilberfadens stattfinden. Darauf wird der Hahn D wieder geöffnet, die Substanzprobe durch dessen Bohrung eingeschoben, der Quecksilberfaden nochmals genau auf die Marke eingestellt und der Hahn D geschlossen. Dadurch wird das Capillarrohr zerbrochen; nun wird der Druckanstieg infolge Verdampfung der Substanz beobachtet.

Für die Untersuchung von Substanzen, die sich bei ihrer Siedetemperatur bereits zersetzen, wird die Durchführung der Untersuchung bei vermindertem Druck vorgenommen. Zu diesem Zweck wird mittels eines Capillarschlauches K ein zweiter Hahn L auf D aufgesetzt. Die Substanzprobe wird in den geöffneten Hahn D eingeschoben und der zweite Hahn L aufgesetzt; darauf pumpt man auf ein beliebiges Vakuum ab, schließt L, stellt den Quecksilberfaden auf die erforderliche Höhe ein, zerbricht das die Substanzprobe enthaltende Capillarröhrchen durch Schließen von D und mißt die durch die Verdampfung der Substanz eintretende Druckerhöhung.

Die Berechnung des Molekulargewichts erfolgt nach der Formel:

$$\text{Mol.-Gewicht} = \frac{22410 \cdot 760 \cdot T \cdot W}{1000 \cdot 273 \cdot V \cdot \Delta p}.$$

Darin bedeuten

T die absolute Temperatur des Dampfbades,
W das Gewicht der Substanzprobe in *mg*,
V das Volumen des Versuchsrohres A in *ccm*,
Δp die Druckänderung in A in *mm*.

Der mittlere Fehler soll 2,5% nicht überschreiten. Die gesamte Versuchsdauer einschließlich der Wägung der Substanzprobe wird zu 20 Minuten angegeben. H. Brückner.

Apparate. Einen einfachen Laboratoriumsapparat zur Ozonherstellung hat A. L. Henne[1]) beschrieben. Bei diesem ist weniger Wert auf hohe Stromausbeute als auf leichte Herstellbarkeit gelegt.

Zur Vermeidung der mit der Verwendung von Quecksilber verbundenen Übelstände ist zur Herstellung der einen Elektrode Schwefelsäure gewählt.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 2676 (1929).

Bei Verwendung des Kohlendioxydgenerators nach E. J. Poth[1]) haben E. W. Lowe und W. S. Guthmann[2]) verschiedene Nachteile festgestellt, die in der in Abb. 46 wiedergegebenen Neukonstruktion vermieden sind. Die beiden Hauptgefäße bestehen aus je einem 1- und 2-Literkolben; die Tropfvorrichtung L soll einen inneren Durchmesser von 2 *mm*, das Rohr N einen solchen von 5—6 *mm* und M einen solchen von rund 30 *mm* besitzen. Das Überdruckgefäß R soll bei einem Fassungsvermögen von 20 *ccm* Quecksilber einen Überdruck von 14—15 *cm* Hg-Säule ermöglichen. P dient zum Auffangen verspritzter Quecksilbertröpfchen. Der Apparat wird auf zwei Korkringen aufgestellt. Die Füllung des Generators erfolgt wie bei der Pothschen Apparatur, die Größe des Zulaufgefäßes M ermöglicht jedoch die Anwendung eines Gemisches von 200 *ccm* konz. Schwefelsäure und 200 *ccm* Wasser.

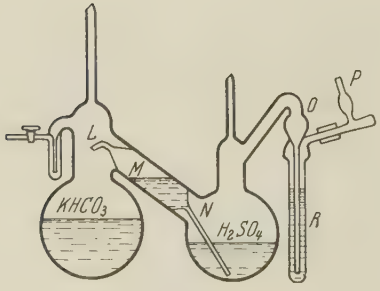


Abb. 46.

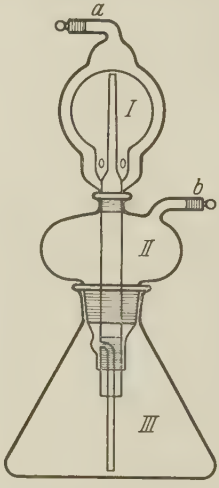


Abb. 47.

Eine neue Form eines Apparats zur gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung nach A. Hanak[3]) ist aus der obenstehenden Abb. 47 ersichtlich. Eine Neuerung bei derselben ist vor allem das Fehlen von Hähnen; diese sind durch Schliffe ersetzt.

Das Gefäß I enthält die Trockenflüssigkeit (konz. Schwefelsäure), die zu untersuchende Substanz wird in III eingefüllt; darauf setzt man das Gefäß II so darauf auf, daß die zunächst offenen Röhrchen a und b nach entgegengesetzten Richtungen weisen. Nunmehr wird I gegen II um 180° gedreht, wodurch ein vollkommener Abschluß der Räume II und III erzielt wird. Durch den Ansatz b füllt man nach II verdünnte Salzsäure ein, verschließt b und anschließend a mit einem Stopfen und wägt den Apparat. Hierauf öffnet man a und b, dreht I gegen II um 180°, wodurch die Salzsäure nach III abfließt, verschließt b und dreht II

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 444 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 440 (1932). — [3]) Chem. Ztg. **56**, 672 (1932).

gegen III um 180°. Nach Beendigung der Gasentwicklung öffnet man b und spült nach Wiederöffnung der Verbindung zwischen II und III den Apparat mit durch Schwefelsäure getrockneter Luft durch. Um das Entweichen der Kohlensäure zu befördern, wird hierbei der Kolben einige Minuten lang erwärmt, worauf man den Apparat unter weiterem Durchdrücken von Luft wieder abkühlen läßt.

Die Konstruktion eines intensiv wirkenden Absorptionsgefäßes hat E. F. Degering[1]) mitgeteilt. Es besteht aus der Kombination einer Waschflasche mit einem dahintergeschalteten Mehrkugelrohr. Die weitaus größte Absorption findet bereits in der doppelt wirkenden Waschflasche statt, in den 15 Kugeln darauf eine kräftige Nachwaschung. Der Apparat kann vorzugsweise zur Reinigung großer Gasmengen verwendet werden.

Einen einfachen und zweckmäßigen Apparat zur Bestimmung des Absorptionsvermögens fester Körper für Gase und Dämpfe bis zu einem Druck von einer Atmosphäre hat kürzlich B. Moore[2]) beschrieben.

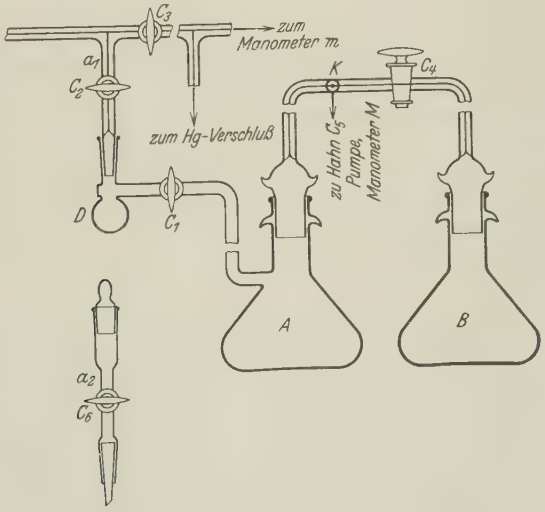


Abb. 48.

Der in Abb. 48 wiedergegebene Apparat besteht aus zwei je 250 *ccm* fassenden Glasflaschen A und B mit flachem Boden. An die Flasche A ist ein Glasrohr angeschmolzen, das über einen Durchgangshahn C_1 nach einem Kolben D von 10 *ccm* Inhalt führt. Bei K steht das System durch ein T-Rohr einerseits in Verbindung mit einem Manometer M und andererseits durch einen Hahn C_5 mit einer stark wirkenden Pumpe

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 356 (1932). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **52**, 76 T (1933).

(T-Stück M und C_5 sind nicht gezeichnet). Der T-förmige Einsatz a_1 mit den Hähnen C_2 und C_3 wird benutzt, wenn man die Absorption von Gasen messen will. Sein linker Ast steht mit dem Gasbehälter, sein rechter durch ein T-Stück 1. mit einem Quecksilberverschluß, 2. einem kleinen Manometer m in Verbindung. Der Einsatz a_2 mit Hahn C_6 wird bei der Bestimmung der Absorption von Dämpfen benötigt.

Zur Bestimmung der Aufnahmefähigkeit für Gase werden 10 *g* der zu prüfenden Substanz in den Kolben B eingefüllt; darauf evakuiert man bei geöffneten Hähnen C_1, C_3, C_4 und C_5 und geschlossenem Hahn C_2 unter Beobachtung des erhaltenen Vakuums durch M, wobei gegebenenfalls der Kolben B erhitzt wird; jetzt schließt man den Hahn C_5 und spült die Zuleitungen mit dem verwendeten Gas aus. Nun reduziert man den Gasdruck auf 2 *cm* Hg-Druck, gemessen mit dem Manometer M, schließt C_4, öffnet C_2 und füllt so den Kolben A mit dem Gas, beobachtet nochmals den Stand des bei M angeschlossenen Manometers, öffnet C_4 und liest nach bestimmten Zeitabschnitten den Quecksilberstand des Manometers M ab. Unter Berücksichtigung der Volumina von A und B und der Temperatur läßt sich aus dem Druckabfall daraufhin das Volumen des absorbierten Gases errechnen.

Wenn die Absorption von Dämpfen durchgeführt werden soll, wird die betreffende Flüssigkeit in den besonderen Teil a_2 eingefüllt und dieses mit einem Normalschliff versehene Gefäß auf den Kolben D aufgesetzt. Darauf evakuiert man die gesamte Apparatur einschließlich D, schließt C_1, läßt durch Öffnen von C_6 etwa 3 *ccm* der Flüssigkeit nach D einlaufen, schließt den Hahn C_6 wiederum und öffnet C_1; wenn daraufhin der Druck der Flüssigkeit im Manometer M konstant geworden ist, schließt man C_1 wiederum und öffnet dafür C_4. Die Bestimmung der Aufnahmefähigkeit erfolgt daraufhin durch Messung der Druckabnahme des Manometers.

Anwendung fand diese Versuchsmethodik durch den Verfasser zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens und der Adsorptionsgeschwindigkeit von zwei verschiedenen Kohlen für Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd.

Ein Apparat zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit oberflächenaktiver Körper für Lösungsmitteldämpfe bei statischen Versuchen ist von St. Reiner[1]) beschrieben worden. Er besteht im wesentlichen aus zwei vertikal stehenden Metallcylindern, die durch ein horizontal liegendes Rohr miteinander verbunden sind. In den einen Cylinder wird ein gefülltes Verdampfungsgefäß, in den anderen ein mit der aktiven Masse beschicktes Adsorptionsgefäß eingesetzt; die Cylinder können bei im ganzen geschlossenem Apparat mittels einer besonderen Vorrichtung geöffnet und geschlossen werden, sodaß man nach beliebigen Zeitabständen die adsorbierte Menge durch Wägung bestimmen kann.

[1]) Chem. Ztg. **55**, 203 (1931).

Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Gaswaschflaschen verschiedener Konstruktion hat S. Halberstadt[1]) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde Luft mit einem Gehalt von 17, 3 und 0,67% CO_2 durch verschiedene, mit Kalilauge gefüllte Typen von Waschflaschen bei gemessenen Gasströmungsgeschwindigkeiten durchgeleitet und ein Restgehalt des Gases an Kohlendioxyd durch Beobachtung der Trübung von Baritwasser in einer nachgeschalteten Jenaer Gaswaschflasche 101 G 3 festgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Waschflasche	Höhe der Kalilauge *mm*	Widerstand der Waschflaschen *mm* Hg	Nach 5 Minuten beobachtete Trübung von Baritwasser bei Luft mit 17% CO_2	bei Luft mit 3% CO_2	bei Luft mit 0,67% CO_2
			Strömungsgeschwindigkeit *l*/Stde.		
Drechsel	65	10	20	20	20
	95		20	20	20
Greiner & Friedrichs Schraubenwaschflasche . . .	200 *ccm* Kalilauge, Länge etwa 880 *mm*	10	60	60	60
Schott 83 G1. . .	65	20	30	45	45
	95		30	45	60
Schott 101 a G1 .	40	25	30	45	60
	65		45	45	75
	95		60	60	75
	140		60	75	80
Schott 101 G3 . .	40	90	60	75	100
	60		75	90	100

Daraus ergibt sich, daß die Schraubenwaschflasche von Greiner & Friedrichs für zahlreiche Verwendungszwecke vollkommen ausreichend ist. In einzelnen Fällen sind Glasfilterwaschflaschen jedoch vorzuziehen, insbesondere zur Absorption von Gasbestandteilen von nur geringer Konzentration und hoher Gasströmungsgeschwindigkeit.

Eine kritische historische Studie über den Ursprung der Woulfeschen Flasche hat R. Winderlich[2]) gegeben. Es kann auf das mit Abbildungen versehene Original verwiesen werden.

Die neue Ausführungsform einer Gasbürette für die Bestimmung der Wirksamkeit von Katalase nach der Methode von C. O. Appleman[3]) hat D. A. Pack[4]) angegeben. Die Büretten-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 425 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 681 (1932). — [3]) Bot. Gaz. **50**, 182 (1910). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 393 (1932).

form, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen wird, erlaubt es, sämtliche Gas enthaltenden Teile in einem Thermostat mit Wasser zu umspülen.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von Glasfiltern in der Laboratoriumspraxis auf Grund des vorliegenden Schrifttums hat P. H. Prausnitz[1]) gegeben. Da die einzelnen Arbeiten zumeist bereits besprochen sind, kann auf das Original[2]) verwiesen werden.

Ein einfaches Gerät für Mikrofiltrationen mit Hilfe einer Handvakuumpumpe wird von der Firma E. Leitz[3]), Berlin NW 6, Luisenstr., hergestellt. Im wesentlichen besteht es aus einer einfach zu handhabenden Handpumpe, die aus einem starken Gummischlauch zwischen zwei eingeschliffenen Kugelventilen gebildet wird. Die Pumpe mündet in eine Glasglocke, auf die gleichzeitig ein Filterkonus aufgesetzt werden kann.

Der Apparat wird in zwei Größen hergestellt und ist sowohl für qualitative wie für quantitative Analysen verwendbar. Ein besonderes Modell eignet sich zum Mitnehmen für auswärtige Untersuchungen.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Entwicklung der Normungsarbeiten für Schliffe hat F. Friedrichs[4]) gegeben. Um einer Begriffsverwirrung zwischen Normalschliff und genormtem Schliff vorzubeugen, wird folgende Zusammenstellung gegeben:

Gewöhnliche Schliffe. Nicht austauschbar, werden in allen beliebigen Dimensionen als Langschliffe (Hähne), Enghälse, Weithälse und Kurzschliffe (Wägegläser) hergestellt.

Normalschliffe: Innerhalb der einzelnen Herstellerfirmen austauschbar. Die Herstellung erfolgt in 18 genau festgelegten Größen. Die kleineren Größen sind Langschliffe, die mittleren Enghälse, die weiteren Weithälse. Die Kegelverjüngungen können 1:5, 1:10 und 1:15 betragen.

Genormte Schliffe (Din Denog 20, 22, 23, 24, 41): Nicht austauschbar. Aus den bestehenden gewöhnlichen Schliffen willkürlich ausgewählte Serie, ohne jede Beziehung zum älteren Normalschliff. Kegelverjüngung etwa 1:10.

Einheitsschliffe: Allgemein austauschbar. Sie bestehen aus drei bevorzugten Normalschliffgrößen für kleinere, mittlere und große Apparaturen, mit deren Hilfe ein allgemein verwendbares System von Schliffelementen geschaffen ist. Kegelverjüngung 1:10.

Genormte Normalschliffe (Din Denog 25): Allgemeine Austauschbarkeit der Schliffe ist vorgesehen und wird erreicht, wenn die beabsichtigte Verengung der Toleranz für den Kegelwinkel von ± 2 auf ± 1 Grad durchgeführt ist. Die zwölf genormten Größen der alten

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 430 (1932). — [2]) Vergl. ferner P. H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter im Laboratorium; vergl. diese Ztschrft. **91**, 367 (1933). — [3]) Chem. Fabrik **5**, 453 (1932). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 810 (1932).

Normalschliffserie sind unverändert übernommen. Kegelverjüngung 1:5 und 1:10.

Teilweise verkürzte Normalschliffe: Allgemein austauschbar. Es werden drei Reihen dieser Schliffe ausgeführt: Enghälse, Weithälse und Kurzschliffe (Wägegläser). Eng- und Weithalsstopfen sind untereinander und mit den gebräuchlichsten alten Normalschliffen austauschbar. Kegelverjüngung 1:10.

Neuer Normenvorschlag für nicht austauschbare Schliffe: Dimensionen der teilweise verkürzten Normalschliffe, jedoch mit weiteren Toleranzen. Kegelverjüngung etwa 1:10.

Über das Lösen festsitzender Glasschliffverbindungen hat F. Friedrichs[1]) berichtet. Das Verklemmen von Schliffen wird begünstigt durch zu groben Schliff, zu festes Eindrehen der Schliffe und bei höheren Temperaturen durch Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe. Derartige Verklemmungen lassen sich zumeist durch kurzes Erwärmen der Schliffhülsen unter gleichzeitiger Kühlung des Kernes beheben.

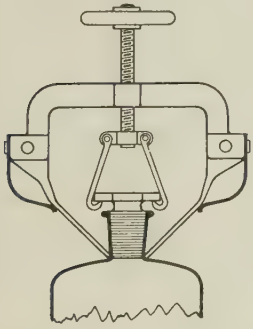


Abb. 49.

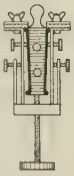


Abb. 50.

Schwieriger zu lösen sind verquollene Schliffe infolge der Einwirkung von Wasser, Alkalilaugen, Phosphorsäure usw. auf die Dichtungsfläche. Glassorten mit einem Grießwert oberhalb 1000 sollen für die Herstellung von Schliffteilen daher nicht verwendet werden. Zur Lösung eingefressener Schliffe hat sich die Anwendung eines achsialen Zuges oder Druckes als am zuverlässigsten erwiesen.

Für die Lösung von Deckelstopfen auf Reagenzienflaschen wird der unter dem Namen Glasex im Handel erhältliche Zugapparat (Abb. 49), für festsitzende Hähne ein Druckapparat (Abb. 50) empfohlen. Es ist jedoch oft dabei erforderlich, der Zerbrechlichkeit des Glases entsprechend, die Verschraubung vorsichtig anzuziehen und den Zug oder Druck stundenlang einwirken zu lassen, bevor der Schliff sich mit lautem Knall löst.

Eine Vorrichtung, um festsitzende Glashähne zu lockern, hat ferner R. W. Westerman[2]) beschrieben; diese ist für einen weiten Größenbereich verwendbar. Man verwendet hierfür zweckmäßig eine C-förmige Zange oder Klammer. Auf den Rand der Schliffhülse paßt man einen mittels einer Schraube einstellbaren Kopf (Abb. 51) ein. Durch Anziehen der Klammer drückt man darauf den Stopfen heraus (Abb. 52).

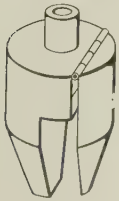


Abb. 51.

Abb. 52.

[1]) Chem. Fabrik **6**, 40 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 68 (1933).

Ein neues regulierbares fettfreies Ventil haben L. Wolf und Sigrid v. Reichel[1]) konstruiert. Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Die gebräuchlichen Rückschlagventile, die zumeist als Schwimmventile gebaut sind, zeigen zum Teil erhebliche Nachteile.

Ein neues Rückschlagventil, das G. Balz[2]) unter Verwendung der bekannten Sperrwirkung von Jenaer Glasfilterplatten gegen Quecksilber konstruiert hat, ist in Abb. 53 abgebildet. Es besteht aus einem eigentlichen Ventilkörper A, der mit dem Ventilgehäuse B verblasen ist, und einem Saugrohr C, das mittels eines Gummistopfens G in das Gehäuse eingesetzt ist. Die Wasserstrahlpumpe wird bei C, die Apparatur bei D angeschlossen. Wenn der Wasserdruck nachläßt, steigt Wasser in das Ventilgehäuse zurück und drückt das Quecksilber bis zur Filterplatte F; dieses sperrt darauf den evakuierten Teil ab. Wenn die Pumpe wieder zu arbeiten beginnt, wird das in das Ventilgehäuse eingedrungene Wasser bis auf einen unbedeutenden Rest durch das Saugrohr C wieder abgesaugt.

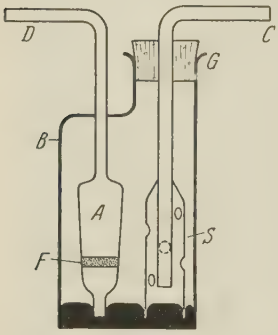


Abb. 53.

Das Ventil besitzt eine Höhe von 10 *cm* und einen Durchmesser von 5 *cm*, die Filterplatte hat die Porenweite G 4 und einen Durchmesser von 3 *cm*. Die notwendige Quecksilbermenge beträgt etwa 300 *g*, bezw. 22 *ccm*, wodurch das Gerät sehr standhaft ist. Der Druckverlust durch das Ventil wurde zu 7—15 *mm* Hg festgestellt.

Über eine automatische Saug- und Tropfvorrichtung[3]) hat E. Löwenstein[4]) berichtet. Sie besteht aus einem Handrad, das mit zwei Gummirollen verbunden ist, wobei durch diese der Schlauch einer Pipette oder Tropfvorrichtung abgeklemmt wird. Durch Drehen des Apparates kann man das Volumen des Schlauches beliebig vergrößern oder verkleinern und damit ein Einsaugen oder Abtropfen von Flüssigkeit bewirken.

Auf die mannigfache Verwendungsmöglichkeit des Keilpaares, das vor zwei Jahrzehnten erstmalig von H. Herzfeld[5]) beschrieben wurde beim Aufstellen von Apparaten, hat kürzlich L. Piatti[6]) wieder aufmerksam gemacht. Mit dem Keilpaar können sämtliche Höhen sofort und auf einen Millimeter genau eingestellt werden, wobei trotz Belastung mit Gewichten bis zu mehreren Kilogramm ein sicherer und ruhiger Stand gewährleistet ist.

---

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **39**, 193 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 868 (1932). — [3]) D.R.G.M. 1178490; Hersteller: Firma Spindler & Hoyer, G. m. b. H., Göttingen. — [4]) Chem. Ztg. **56**, 683 (1932). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **52**, 478 (1913). — [6]) Chem. Fabrik **5**, 364 (1932).

Eine von E. Berl und A. Schmidt[1]) bereits früher beschriebene Schüttelmaschine eignet sich auch, wie diese später mitgeteilt haben[2]), als Siebmaschine. Dabei wird an Stelle der zu schüttelnden Flasche ein Siebsatz mittels einer geeigneten Einspannvorrichtung eingespannt. Der Vorteil dieser maschinellen Siebung beruht auf der völligen Geräuschlosigkeit und dem Wegfall subjektiver Beeinflussungen. Um ein Zusetzen der Siebe zu verhindern, ist auf der Schüttelplatte eine Klopfvorrichtung angebracht, die im gleichen Takt mitschwingt und an das Sieb anschlägt.

Einen Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme von quellbaren und porösen Stoffen und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit hat O. Schmidt im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie ausgearbeitet; hierüber hat kürzlich O. Enslin[3]) berichtet. Der Apparat läßt sich auf den verschiedensten Gebieten zur quantitativen Bestimmung der Benetzbarkeit, insbesondere für das Messen eines Quellungsvorganges (der Quellgeschwindigkeit und des Quellungsmaximums) verwenden.

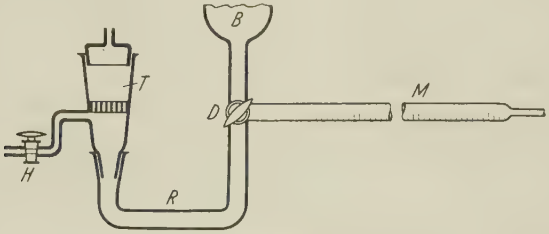


Abb. 54.

Im einzelnen besteht er aus einem Glasfiltertiegel T (Abb. 54), der über das Rohr R und den Dreiwegehahn D mit einer Meßpipette M verbunden ist, die horizontal und in einer Ebene mit der Filterplatte liegt. Von dem Behälter B aus füllt man das Meßrohr M und die unterhalb der Filterplatte liegenden Teile der Apparatur mit der Versuchsflüssigkeit, sodaß bei Versuchsbeginn von der Pipette M bis zur Filterplatte und dem Hahn H eine ununterbrochene Flüssigkeitsverbindung besteht. Die Abschrägung der Filterplatte vermeidet die Ansammlung von Luftblasen unter ihr. Zur Vermeidung der Verdampfung der Versuchsflüssigkeit und zum Druckausgleich sind das graduierte Meßrohr M und der Deckel des Filtertiegels je mit einer Capillare versehen. Zur Bestimmung der Quellbarkeit einer Substanz wird eine abgewogene Menge auf die Filterplatte gegeben und die Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus in der Meßpipette nach links beobachtet.

Die Größe des Apparates und die Porenweite des Filters ergeben sich jeweils aus der Art der Versuchsmaterialien.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit des Apparates ist die Messung des Porenraumes nicht quellbarer, pulverförmiger oder poröser Stoffe.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. 85, 189 (1931), Abb. 33. — [2]) Chem. Fabrik 5, 299 (1932). — [3]) Chem. Fabrik 6, 147 (1933).

Eine neue Form eines Elastometers zur Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls von Leim- und Gelatinegallerten hat E. Goebel[1]) ausgearbeitet, da die Gallertfestigkeit für die Wertbestimmung von Leim eine steigende Bedeutung gewinnt. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Mikroskopstativ, bei dem durch ein Zahngetriebe mit Feineinstellung ein Stempel mit einem Zeigerwerk und einer Gewichtsauflage auf- und abwärts bewegt werden kann. Die Stempelstange mit einem flachen Stempel von 10 *mm* Durchmesser überträgt über ein Zahnrad ihre Bewegung auf den Zeiger eines in 100 Grade eingeteilten Zeigerwerkes, wobei das Stempelgewicht und dessen innere Reibung durch ein im Zeigerwerk angebrachtes Gegengewicht ausgeglichen werden, sodaß die Stempelstange sich in jeder Stellung im Gleichgewicht befindet und der Stempel reibungs- und gewichtslos auf die Gallertoberfläche eingestellt werden kann. Die Auflage der Gewichte erfolgt ebenfalls erschütterungsfrei mittels einer Gabel.

Nach Auflage des Stempels auf die Gallertoberfläche werden der Reihe nach von 10 *g* anfangend bis 200 *g* Belastungsgewichte aufgelegt. Innerhalb der Elastizitätsgrenze geht der Stempel auf 0 zurück und der Stempeleindruck verändert sich proportional der Gewichtsbelastung. Aus den erhaltenen Werten läßt sich darauf nach einer empirischen Formel der Elastizitätsmodul berechnen.

Als Gelatiniergefäße werden cylindrische Gefäße mit planparallel geschliffenem Boden verwendet. Da die Gallertfestigkeit fernerhin außerordentlich stark von der Gelatinierungstemperatur abhängig ist, muß die Erstarrung der Leimsole in einem Kühlthermostaten mit auf 0,1° C konstanter Temperatur vorgenommen werden.

Über vergleichende Untersuchungen der Anwendbarkeit des Carbometers von Malmberg[2]) zur magnetischen Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes von gehärteten Stählen in verschiedenen Laboratorien hat H. Kornfeld[3]) berichtet. Die in Form von Häufigkeitskurven zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Streuungen bei den einzelnen Bestimmungen so erheblich sind, daß diese Methode nicht geeignet erscheint, die bisherigen analytischen Verfahren vollkommen zu ersetzen. Wenn dagegen der Kohlenstoffgehalt in Schmelzen ungleichmäßig und rasch abnimmt, bildet das schnell arbeitende Carbometer ein zweckmäßiges Hilfsmittel zur laufenden Betriebsüberwachung.

Die Verwendung der Kohlrauschschen Zuckerflaschen (Meßkolben mit becherförmiger Erweiterung des Halses am oberen Ende, in welcher eine Marmorkugel liegt, die den eigentlichen Hals verschließt) für Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs hat I. C. Hall[4]) vorgeschlagen.

[1]) Chem. Fabrik **6**, 156 (1933). — [2]) Ber. 39 und 69 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Der Apparat beruht auf der Messung des Induktionsstroms, den die magnetisierte und unmagnetisierte Probe bewirkt. — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **5**, 477 (1932). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 76 (1933).

Eine Einrichtung für die Herstellung von Cyanwasserstoff-Luftgemischen bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes für toxische Untersuchungen bei konstanter Temperatur im Laboratoriumsmaßstab hat H. L. Cupples[1]) beschrieben.

Die Untersuchungen selbst wurden in einem Exsiccator durchgeführt, der sich in einem Thermostaten befand. Das Luft-Cyanwasserstoffgemisch wurde durch Sättigen eines Luftteilstromes mit Cyanwasserstoffsäure, des zweiten Luftteilstromes mit Wasser hergestellt. Die Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit von 6 *l*/min erfolgte mit Strömungsmessern. Das Gas-Luftgemisch wurde daraufhin durch den Tubus des Exsiccators in diesen eingeleitet und mittels eines Ableitungsrohres wieder abgeführt. Besondere Einzelheiten über Bau und Betriebsweise sind nicht anzuführen.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Inhaltes von Bechergläsern kann nach Untersuchungen von J. A. Scherrer[2]) dadurch auf etwa das 3fache erhöht werden, daß man sie nicht auf Dampfbäder stellt, sondern etwa zu $^2/_3$—$^3/_4$ ihrer Höhe in diese hineinhängt. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird damit der in Porzellanschalen annähernd gleich. Zu diesem Zweck wird vorgeschlagen, auf das Becherglas einen Gummiring aufzuziehen, wodurch ein sicherer Halt auf den Porzellanringen gewährleistet ist. Da gewöhnlicher Gummi binnen mehreren Tagen durch Wasserdampf zerstört wird, empfiehlt Scherrer zur Herstellung eines entsprechend beständigen Gummis folgende Zusammensetzung: Rohkautschuk 100 T., Zinkoxyd („Kadox") 100 T., Phenyl-β-naphthylamin 1 T., Stearinsäure 2 T., Tetramethylthiourethandisulfid 3 T. Aus diesem Gemisch hergestellte und 30 Minuten lang bei 125° C vulkanisierte Ringe zeigten selbst nach 500stündigem Liegen auf einem Dampfbad keine Quellung oder sonstige Veränderung.

Eine neuartige Ölbadflüssigkeit HB wird von der Fa. W. Feddeler[3]) in den Handel gebracht. Sie besitzt gegenüber den bisher in den Laboratorien gebräuchlichen Badflüssigkeiten für höhere Temperaturen (Schwefelsäure, Öl oder Glycerin) erhebliche Vorteile. Die Dichte der Flüssigkeit beträgt etwa 1,2, sie ist ferner völlig wasserabweisend und löst selbst nicht Spuren von Wasser auf[4]). Dadurch wird das sonst lästige Schäumen von Ölbädern völlig vermieden, etwa auf das Öl auftropfendes Wasser schwimmt im Gegensatz zu den sonstigen Ölen auf der Oberfläche und verdampft sofort wieder.

Die Verwendbarkeit des Öls bei unbegrenzter Haltbarkeit (Verdickung oder Verharzung tritt nicht ein), erstreckt sich bis etwa 220°, ohne daß eine Verdampfung der Flüssigkeit eintritt, bis 250° entstehen geringe Mengen unschädlicher Dämpfe. Der Siedepunkt liegt erst bei 420°, die Dämpfe sind unbrennbar, ersticken vielmehr etwaige Flammen.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 36 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 22 (1933). — [3]) Chem. Fabrik **6**, 158 (1933). — [4]) Angaben über die Zusammensetzung des Öls werden nicht gemacht.

Ein Signierwerkzeug „Ideal“[1]) der Fa. E. Strücker, Hamburg 36, Hohe Bleichen 31, besteht aus einem hohlen Stiel, der mit dünnflüssiger Signiertusche gefüllt wird. Das Schreiben erfolgt mittels einer Filzspitze, die in zwei Stärken für schmale und breite Schrift hergestellt wird. Nach Aufsetzen einer Schutzkappe kann der Halter in der Tasche getragen werden.

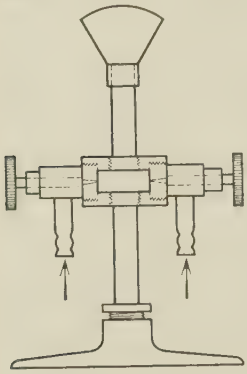


Abb. 55.

Die Konstruktion eines Schwalbenschwanzbrenners mit Sauerstoffzufuhr nach G. R. Robertson[2]) ist in Abb. 55 schematisch wiedergegeben. Die Luft- und Sauerstoffzufuhr erfolgt seitlich durch die Ansatzrohre und ist durch Regulierschrauben einstellbar. Die Mischung des Gases mit dem zugegebenen Sauerstoff erfolgt in einer Mischkammer, worauf das Gas-Sauerstoff-Gemisch durch das Rohr nach oben geführt wird und aus dem Aufsatz herausbrennt. Ein Zurückschlagen des Brenners wurde bei genügender Strömungsgeschwindigkeit nicht beobachtet.

Einen Prüfapparat für Herdbrenner haben J. H. Eiseman, E. R. Weaver und F. A. Smith[3]) beschrieben. In Form von Diagrammen sind die Belastungsmöglichkeiten (Wärmeeinheiten je Zeiteinheit), bei denen je ein Zurückschlagen, Abheben der Flamme und Spitzengelbfärbung eintritt, zusammengestellt. Ferner werden Untersuchungen über den Einfluß der Primärluftmenge auf die Kohlenoxydbildung bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Entfernung des zu heizenden Topfes von der Flamme, über den Wirkungsgrad bei verschiedenen Bedingungen, insbesondere bei Veränderung der Größe der Luftdüse und des Gasdruckes in Form von Diagrammen mitgeteilt.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Abgase erfolgte nach der Jodpentoxyd-Methode.

Eine Neuerung für Verbrennungsapparaturen für Elementaranalysen hat R. N. Evans[4]) vorgeschlagen. An das vordere Ende des Verbrennungsrohres (Abb. 56) wird ein seitlicher Ansatz angeschmolzen, durch den die Zuführung der Verbrennungsluft oder des Sauerstoffs erfolgt. Das Rohrende wird mit einem Schliff versehen; darauf wird eine Schliffhülse aufgesetzt. Durch diese Abänderung ist es möglich, ohne die Verbrennungsluft abzustellen, das Schiffchen in das Rohr einzusetzen, wobei nur die Schliffhülse abgenommen zu werden braucht.

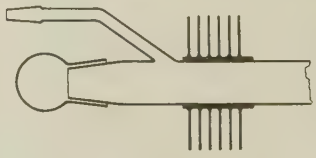


Abb. 56.

[1]) Chem. Ztg. **57**, 215 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. **20**, 1240 (1928). — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, 669 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3983 (1932). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 61 (1933).

Um eine Erwärmung des Endes des Verbrennungsrohres und ein Schmelzen von Dichtungsfett auszuschließen, wird auf das Verbrennungsrohr ein Lamellensatz aus Kupfer aufgeschoben, der infolge Oberflächenvergrößerung die Wärme genügend ableitet.

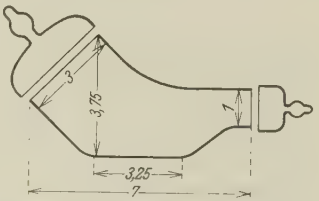


Abb. 57.

Da beim Umfüllen einer abgewogenen Substanzprobe aus einem breiten Wägegläschen in ein Gefäß von geringer Öffnungsbreite leicht Verluste entstehen können, haben W. E. Eskew und F. C. Vilbrandt[1]) die Verwendung von Wägegläschen mit 2facher Öffnung vorgeschlagen (siehe Abb. 57).

Hahnfett. Von einem guten Hahnfett müssen nach M. Shepherd und P. G. Ledig[2]) folgende Bedingungen erfüllt werden: gute Schmierfähigkeit, eine gewisse Zähigkeit, geringer Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur, Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Agenzien. Der Gehalt an Gummi soll möglichst gering sein, die Herstellungsdauer nur kurz; die Herstellungstemperatur soll niedrig gehalten werden. Von wesentlichem Einfluß ist ferner die Beschaffenheit des Gummis, während die der übrigen Begleitstoffe nicht ausschlaggebend ist.

Als günstigste Gummiarten haben sich Pale crepe und Smoked sheet erwiesen. Fette aus sprayed Latex zeigen eine merkliche Neigung zur Oxydation, dunkeln sehr stark nach und erhalten einen brenzlichen Geruch.

Der Gehalt eines Fettes an Gummi ist zweckmäßig bei Hochvakuumfetten höher als bei Fetten für den allgemeinen Gebrauch im Laboratorium. Zwecks vollständiger Zerstörung der Gummistruktur ist ein Erhitzen der Mischung mindestens 190 Stunden lang auf 150° bei gutem Durchrühren erforderlich, daraufhin ist vor Gebrauch eine Alterungszeit von mindestens 10 Tagen einzuhalten.

Für das Einfetten eines Hahnes wird das Fett in zwei längs des Hahnkörpers verlaufenden Streifen aufgetragen; dann erwärmt man über kleiner Flamme solange, bis das Fett eben schmilzt, und setzt den Hahn nach kurzem Abkühlen mit einem leichten Druck auf das Hahnstück ein, wozu beide Hände erforderlich sind. Ein gut gefetteter Hahn soll ein Vakuum zwei Jahre lang halten. Anschließend sind noch einige geeignete Fettzusammensetzungen angeführt:

Hochvakuumfett: Pale crepe 31, weiße Vaseline 24, Paraffin (Smp. 36°) 5 Teile. Fett für allgemeine Arbeiten: Pale crepe 6, weiße Vaseline 7 Teile, Paraffin 1 Teil. Bürettenfett: Smoked sheet oder Pale crepe 10, Vaseline, gelb oder weiß 18 Teile, Paraffin 1 Teil.

Einen Tiegelhalter hat sich J. Arnst[3]) schützen lassen. Ein über das Brennerrohr geschobenes Gestell enthält oben einen Ring zur

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 181 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. **19**, 1059 (1927). — [3]) D. R. P. 481072, 493052; durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 101 (1930).

Aufnahme von zu erhitzenden Kochflaschen, darunter Spitzen, die einen Tiegel halten können,

Einen Autoklaven für Sulfitaufschlüsse haben W. L. Beuschlein und F. H. Conrad[1]) beschrieben. Es sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Einer Kleinschüttelmaschine, die R. Sadler[2]) konstruiert hat, wird von der Firma F. und M. Lautenschläger, G. m. b. H., München, unter dem Namen Tromolo in den Handel gebracht; ihr liegt das Prinzip zugrunde, die beim Durchschütteln mittels einer Hand durchgeführten Bewegungen auf eine Kleinmaschine zu übertragen. Von den übrigen Schüttelmaschinen unterscheidet sie sich vor allem dadurch, daß die Schüttelbewegung nicht nur in horizontaler, sondern gleichzeitig auch in vertikaler Richtung vonstatten geht. Ein mittels eines Elektromotors oder mittels einer Handkurbel antreibbares Übersetzungsgetriebe versetzt über eine exzentrisch angeordnete Pleuelstange eine vertikal geführte Stoßstange in rasche Auf- und Abwärtsbewegung. Am oberen Ende der letzteren ist ein Halter für mehrere Reagensgläser oder kleine Kölbchen befestigt. Die Hubhöhe der Stoßstange kann verändert und damit die Intensität des Schüttelns beliebig eingestellt werden.

Die gesamte Apparatur läßt sich mittels einer Klemmschraube an jedem Arbeitstisch befestigen. Ferner besteht die Möglichkeit einer Heizung des zu schüttelnden Glases.

Einen Schüttelapparat haben auch A. F. Scott und E. F. Reid[3]) angegeben. Da die Apparatur keine wesentlich neuen Eigenschaften gegenüber den bekannten Modellen besitzt, kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Praktische Winke beim Arbeiten mit Vakuumapparaten hat P. Harteck[4]) zusammengestellt. Beim Abpumpen von brennbaren Gasen kann man die Pumpen z. B. dadurch entlasten, daß man den Gasen durch ein Reduzierventil Sauerstoff zugibt, dieses Gemisch an einer glühenden Platinfolie vorbeileitet und so die Gase zu Wasserdampf oder Kohlensäure verbrennt, deren Kondensation unmeßbar schnell erfolgt. Beim Abpumpen von Sauerstoff setzt man in entsprechender Weise Wasserstoff zu.

Als Gasometer für absolut reine Gase hat sich ein Quecksilberglockengasometer mit Rückschlagventil als zweckmäßig erwiesen. Das Rückschlagventil ist zwar nicht gas-, jedoch quecksilberdicht; man kann daher vor dem Füllen durch Auspumpen des Gasometers die Luft vollständig entfernen und erspart somit das lästige Ausspülen mit dem Versuchsgas. Für einen derartigen Gasbehälter von 1 *l* Inhalt werden etwa 2,5 *kg* Quecksilber benötigt.

Als elastische Verbindungsrohre zwischen einzelnen Apparaturteilen haben sich spiralförmig gerillte Tombakrohre sehr gut bewährt,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 415 (1932). — [2]) Chem. Fabrik **5**, 477 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 92 (1933). — [4]) Chem. Fabrik **6**, 104 (1933).

die vakuumdicht sind. Weitere Einzelheiten können in der Originalarbeit eingesehen werden.

Einen zweckmäßigen und einfachen Regulator zur Konstanthaltung eines bestimmten Vakuums haben S. P. Miller und P. V. Mc Kinney[1]) angegeben. Er besteht aus einem Relais, wozu jeder Wagnersche Hammer einer elektrischen Klingel verwendet werden kann. An die Apparatur, in der mittels einer Vakuumpumpe ein bestimmtes Vakuum eingehalten werden soll, wird ein Quecksilbermanometer angeschlossen, das mit einer entsprechenden Kontaktvorrichtung versehen ist. Nach Erreichen des eingestellten Vakuums erfolgt im Manometer Stromschluß, der ein Anziehen des Wagnerschen Hammers am Relais nach oben, bedingt. An der Verlängerung des Hammers ist ferner ein mit Kalilauge angefeuchteter Gummistopfen angebracht, der auf einer Capillare ruht und bei Stromschluß abgehoben wird, wodurch ein Druckanstieg bis zu der eingestellten Höhe des Vakuums erfolgt. Nach Erreichen derselben wird der Strom unterbrochen und der Gummistopfen verschließt wiederum die Capillare.

Bei der Destillation von Petroleumölen gelang es so, bei einem eingestellten Druck von 5 *mm* Hg abs. eine Konstanz dieses Vakuums auf 0,3 *mm* zu erreichen.

Zur Vermeidung des andauernden Laufs einer Vakuumpumpe für Vakuumapparaturen hat C. J. Swayze[2]) eine Apparatur angegeben, bei der die Pumpe jeweils nur bei einem Absinken des Vakuums in Tätigkeit tritt und sich darauf selbsttätig wieder ausschaltet. Diese Aus- und Einschaltung wird auf elektrischem Weg mit Hilfe eines Schwimmers im offenen Schenkel eines Quecksilbermanometers bewirkt.

Einen Vakuumofen hat K. K. Kelley[3]) konstruiert. Bei Zimmertemperatur kann dieser Ofen für ein Vakuum bis zu 0,002 *mm* Hg, bei 1000° für ein Vakuum von 0,1 *mm* Hg verwendet werden. Einzelheiten über den Bau des Ofens sind im Original einzusehen.

Für die Ausbildung eines handlichen Manometers zu Laboratoriumszwecken hat M. Q. Doja[4]) vorgeschlagen, in den offenen Schenkel eines einseitig geschlossenen Quecksilbermanometers eine Kugel einzublasen. Das oberhalb der Kugel in umgekehrter U-Form gebogene Rohr wird im absteigenden Teil durch den Stopfen einer Sicherheitssaugflasche geführt; darauf wird an das Ende innerhalb der Flasche ein Chlorcalciumrohr angesetzt.

Für die Füllung von Manometern haben C. G. Malmberg und W. W. Nichols[5]) als eine nicht flüchtige Flüssigkeit niedriger Dichte n-Dibutylphthalat vorgeschlagen. Gleichzeitig wird eine Manometerbauart beschrieben, die eine leichte Entfernung von gelösten

[1]) Ind. Eng. Chem. **20**, 552 (1928). — [2]) Science **76**, 196 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 265 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 391 (1932). — [4]) Journ. chem. Education **9**, 1654 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2337 (1932). — [5]) Rev. scient. Instruments **3**, 440 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2337 (1932).

Gasen aus der Flüssigkeit und aus dem geschlossenen Ende des Manometers erlaubt.

Die Neukonstruktion eines Manometers[1]) für Vakuumdestillationen hat F. Friedrichs[2]) angegeben. Sie ermöglicht ein Auskochen des Quecksilbers beim Füllen und somit ein völliges Austreiben von Luft und Feuchtigkeit. Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Auf die Beschreibung einer Apparatur zum Herstellen und Mischen von Lösungen mittels elektrischer Regelung durch K. Hickman und D. Hyndman[3]) sei kurz hingewiesen. Eine derartige Apparatur kann vornehmlich in technischen Betrieben zur Neutralisation von Säuren oder Laugen usw. in Abwässern verwendet werden.

Ein Rührer für Laboratoriumsgebrauch nach M. H. Hubacher[4]) besteht aus einem Stahlrohr, das mit zwei horizontalen Stäben an ein Stativ angeschraubt ist. In dem Rohr steckt eine Welle aus nahtlos gezogenem Stahlrohr, die in ihrem unteren Ende auf 6,3 *cm* Länge aufgeschlitzt und etwas erweitert ist. Über diese ist ein Messingring aufgezogen. In das untere Ende der Welle steckt man den Glasrührer, dessen oberes Ende mit einem Gummischlauchstückchen überzogen ist. Durch Herabschieben des Messingrings wird der Glasrührer festgeklemmt. Am oberen Ende trägt die Welle ein Antriebsrad für verschiedene Rührgeschwindigkeiten.

Über die Verwendbarkeit des Hartmetalls Widia für chemische Zwecke hat C. Agte[5]) interessante Einzelheiten mitgeteilt. Dieses Hartmetall besteht im wesentlichen aus Wolframcarbid, das durch ein besonderes Sinterverfahren unter Zusatz von Kobalt als einem niedriger schmelzenden Hilfsmetall hergestellt wird.

So kann Glas mit Widia gedreht, gebohrt, gefräst, gehobelt und mit Gewinden versehen werden, z. B. kann man Schnurläufe, Düsenverbindungen, Kalanderwalzen usw. drehen. Ebenso werden Glasmesser mit Schneiden, sowie Bohrer für Porzellan, Mörser und Sandstrahldüsen aus Widiametall hergestellt.

Eine Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben aus Gesteinen, Erzen, Aufbereitungsprodukten und Metallen hat H. Moritz[6]) angegeben. Sie ist nach dem Prinzip der Bohrmaschinen der Zahnärzte gebaut und wird durch einen elektrischen Kleinmotor betrieben, der an jede Lichtleitung angeschlossen werden kann. An das Ende der biegsamen Welle ist ein Handstück angesetzt zur Aufnahme der Bohrer mit 2,34—2,35 *mm* Schaftstärke. Die gesamte Apparatur ist auf einem Brett montiert, das mit Füßen

---

[1]) Hersteller: Greiner Friedrichs, G. m. b. H., Stützerbach i. Thür. — [2]) Chem. Ztg. **52**, 272 (1928). — [3]) Ind. Eng. Chem. **20**, 213 (1928). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 149 (1933). — [5]) Chem. Fabrik **6**, 5 (1933). — [6]) Zentrbl. f. Mineral. Geol. u. Paläont. Abt. A Nr. 7, 250 (1932).

zum Aufstellen auf einem Tisch und mit Ösen zum Aufhängen versehen ist.

Für Objekte mit starken Verwachsungen werden zweckmäßig die Nervkanalerweiterungsbohrer der Zahnärzte, die mit Vierkantspitzen von etwa 0,2 und 0,06—0,09 *mm* Spitzendurchmesser oder Kavitätenbohrer mit Bohrkronen von 0,4 oder 1 *mm* mittlerem Durchmesser verwendet.

Als Materialprüfgerät für Ton, Erdböden, Mehl und ähnliche Materialien haben G. W. Scott Blair und R. K. Schofield[1]) das „Pachimeter" vorgeschlagen. Mit diesem gelingt es, die Spannung zu messen, bei der ein Fließen des Materials beginnt. In dem Apparat wird eine (feuchte) stäbchenförmige Probe der zu untersuchenden Substanz zwischen zwei hin- und hergehenden Platten gerollt. Die obere Platte wird so lange mit zunehmendem Druck belastet, bis das Stäbchen sich während des Rollens zu verlängern beginnt. Dieser Grenzdruck ist innerhalb eines bestimmten Bereiches für jede Substanz dem Durchmesser des Stäbchens und dessen Länge proportional, sodaß es für die Bestimmung der kritischen Spannung nicht notwendig ist, bestimmte Maße für das Stäbchen einzuhalten.

Bei feuchtem Ton und ähnlichen Substanzen ist deren Wassergehalt so einzustellen, daß das Stäbchen weder abbröckelt noch an den Platten haften bleibt.

Für die Herstellung eines Stäbchens ist nur eine geringe Substanzmenge (etwa 1 *g*) notwendig; da ferner keine Einwagen notwendig sind, ist das Verfahren als Schnellmethode geeignet.

In einer Notiz über Laboratoriumseinrichtungen hat F. W. Horst[2]) u. a. auf folgendes hingewiesen. Die in Exsiccatoren befindliche Schwefelsäure soll bei einem Rückgang ihrer Konzentration unterhalb 85% erneuert werden, da andernfalls die Trockenwirkung schnell nachläßt. Zur Verhinderung des Schwabbelns der Säure wird die Zugabe von Bimssteinstücken empfohlen, wobei die Zwischenräume durch kleinere Stückchen ausgefüllt werden sollen. Gleichzeitig wird dadurch eine wesentliche Vergrößerung der Oberfläche der Säure erreicht. Chloridhaltiger Bimsstein ist zuvor in verdünnter Schwefelsäure auszukochen und darauf zu trocknen.

Für das Festhalten der Porzellaneinsätze wird folgendes empfohlen. Um die Füße des Einsatzes, die mit Einkerbungen versehen werden, wickelt man je ein Stück Kupferdraht, deren Enden nach außen hin zusammengedreht werden.

Bei mit Gas geheizten Trockenschränken wird darauf hingewiesen, daß die Tür derselben fest schließen soll, sodaß keine Verbrennungsabgase in den Schrank eindringen können. Der hohe Feuchtigkeitsgehalt der Abgase setzt die Wirkung des Trocknens sonst in starkem Maße herab.

---

[1]) Journ. Rheology **3**, 318 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3442 (1932). — [2]) Chem. Fabrik **3**, 250 (1930).

Eine zweckmäßige Ausbildungsform des Capillarelektrometers hat G. O. Harnapp[1]) geschaffen (vergl. Abb. 58).

Dieser Glasteil besitzt etwa die Form eines gleichschenklig rechtwinkligen Dreiecks, dessen eine Kathete die Capillare C bildet. Die beiden anderen Schenkel bestehen aus Glasrohren (Weite einige *mm*), von denen das eine eine kurze als Quecksilberreservoir R bestimmte Verlängerung besitzt. Die Apparatur ist auf einem schrägstehenden Mikroskoptisch befestigt.

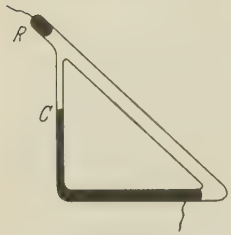


Abb. 58.

Die Stromempfindlichkeit des Instruments sowie die Störung durch mechanische Erschütterungen sind die gleichen wie bei einem vertikal stehenden Capillarelektrometer, dagegen ist die Betrachtung durch ein halbschräg stehendes Mikroskop angenehmer. Ein derartiges Elektrometer hat sich bei täglicher Benutzung während eines Jahres sehr gut bewährt. Die Herstellung desselben erfolgt durch die Firma L. K. Herrmann, Leipzig C 1, Seeburgstr. 45.

Einen Laboratoriumskühlschrank hat D. H. Cook[2]) beschrieben. Er besteht im wesentlichen aus einem kleinen Frigidaire-Aggregat, das das in einem Kühlmantel befindliche Wasser mittels eines Reglers auf beliebig einstellbare Temperaturen abkühlt.

Unter Bezugnahme auf eine Arbeit von F. Mach und R. Herrmann[3]) über die Wirksamkeit einiger gebräuchlicher Rückflußkühler weist F. Friedrichs[4]) darauf hin, daß er im Gegensatz zu den genannten Verfassern mit Schraubenkühlern sehr gute Erfolge erzielt hat. Die Abweichungen werden damit erklärt, daß der von Mach und Hermann verwendete Kühler keinen Capillarverschluß zwischen den Windungen und der äußeren Wandung bildete und die Kühlwassergeschwindigkeit nur gering war.

Für die Reinigung von (Glashahn-)Büretten hat F. H. Fish[5]) folgende Methode vorgeschlagen. Man spült die Bürette einmal mit 96%igem Alkohol aus, gibt erneut 2 *ccm* Alkohol und darauf 5 *ccm* konz. Salpetersäure zu und stülpt über das obere Ende der Bürette ein Reagensglas. Im Verlauf weniger Minuten tritt eine außerordentlich lebhafte Reaktion ein, bei der die Flüssigkeit wiederholt an den Wänden hochgeschleudert wird. Nach Ausspülen mit Wasser ist die Bürette wieder gebrauchsfertig.

Verschiedene Apparaturformen zur Sublimation von Phosphorpentoxyd hat H. Whitaker[6]) beschrieben. Es gelang dem Verfasser, aus etwa 200 *g* unreinem Phosphorpentoxyd binnen 2 Stunden 70 *g* eines völlig reinen Produktes zu erhalten. Zur Prüfung auf Anwesenheit niederer Phosphoroxyde im Pentoxyd

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 900 (1932). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 147 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 217 (1932). — [4]) Chem. Fabrik **4**, 219 (1931). — [5]) Science **67**, 654 (1932); durch Chem. Zentrbl. **99**, II, 917 (1928). — [6]) Journ. of Chem. Soc. (London) **127**, 2219 (1925).

wird nach einer Angabe von R. Threlfall zweckmäßig eine Probe in Wasser gelöst; zu der klaren Lösung gibt man etwas Sublimatlösung zu und erhitzt zum Sieden. Wenn niedere Oxyde vorliegen, erhält man eine Trübung oder einen Niederschlag von Mercurochlorid.

Automatische Pipetten sind wieder mehrere vorgeschlagen worden. Sie beruhen alle auf bekannten Prinzipien. Eine automatische Pipette hat M. Hyman[1]) beschrieben. Man stellt sie her, indem man eine gewöhnliche Pipette an ihrer Strichmarke abschneidet und mittels eines Gummistopfens in ein weiteres Glasrohr einsetzt, das am oberen Ende verjüngt und durch einen kurzen Gummischlauch mit einer Glasröhre (einem Mundstück) verbunden ist. Durch Ansaugen wird die Pipette gefüllt, bis die Flüssigkeit in das weitere Rohr überfließt, darauf schließt man am Mundstück die Pipette mit dem Zeigefinger und kann das abgemessene Volumen abfüllen.

Nach dem Prinzip von H. R. Procter[2]) hat O. Orth[3]) eine Nullpunktspipette konstruiert. Aus einer Vorratsflasche mit einer spritzflaschenartigen Vorrichtung wird durch Druck mittels einer Gummiblase oder Handluftpumpe die Pipettierlösung in den unten durch einen Hahn verschlossenen Pipettenraum gedrückt, der bis etwas oberhalb der Marke gefüllt wird. Nachdem der Überdruck aufhört, läuft der Überschuß der Flüssigkeit durch das auf diese Marke genau eingestellte Glasrohr des kurzen Spritzflaschenrohrs in die etwas tiefer stehende Vorratsflasche zurück, während das abgemessene Volumen durch Drehen des Hahnes abgelassen werden kann. Zweckmäßig führt man zur Ermöglichung eines Druckausgleiches durch den Stopfen der Vorratsflasche ferner ein Capillarrohr, das während des Füllens der Pipette durch einen Finger der linken Hand verschlossen wird.

Die in Abb. 59 wiedergegebene automatische Pipette[4]), eine „Kipp-Pipette", D.R.G.M. ist mit dem bei automatischen Büretten üblichen Heberröhrchen zwecks selbsttätiger Einstellung des Pipetteninhaltes versehen. Um die Pipette zu füllen, wird die Flasche in wagerechte Stellung gebracht, beim Aufrichten läuft daraufhin der Überschuß durch das Heberröhrchen in die Flasche zurück. Durch Neigen der Flasche in die entgegengesetzte Richtung wird die Pipette entleert.

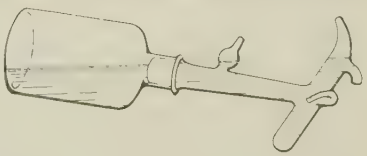


Abb. 59.

Eine modifizierte Gewichtspipette zum mehrfachen Abmessen eines gleichen Volumens hat G. Edgar[5]) beschrieben. Die Vorrichtung ist eine Abänderung des von G. Lunge zum Abwägen ätzender, hygroskopischer, bezw. leicht Dämpfe abgebender Flüssigkeiten

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **47**, 368 T (1928). — [2]) Chem. Ztg. **16**, 1766 (1892); vergl. diese Ztschrft. **32**, 453 (1893); s. auch J. Stumpf, diese Ztschrft. **29**, 590 (1890). — [3]) Chem. Fabrik **1**, 492 (1928). — [4]) Chem. Ztg. **57**, 143 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. **20**, 158 (1928).

vorgeschlagenen Apparates. Sie besteht aus einer beiderseits mit einem Glashahn versehenen Glasröhre, die mehrere kugelige Erweiterungen besitzt. In den Stücken des Rohres zwischen den Kugeln sind Marken angebracht. Man saugt die abzuwägende Flüssigkeit bis zu einer entsprechenden Marke ein, schließt die Hähne und wägt. Nach dem Ausfließen kann man das Rohr zurückwägen.

Die Schwierigkeiten der Einhaltung eines eng begrenzten Inhaltes bei der Herstellung von Meßflaschen mit einem Inhalt von mehr als 2000 *ccm* vermeidet F. Friedrichs[1]) auf folgende Weise. Die Flasche wird etwas kleiner hergestellt als das Volumen betragen soll; in den mit Schliff versehenen Hals setzt man einen Aufsatz ein, der aus einer Kugel nebst einem darüber befindlichen graduierten Meßrohr besteht und dessen oberes Ende mittels eines eingeschliffenen Stopfens abgeschlossen werden kann. In der Mitte des graduierten Rohres befindet sich die Meßmarke des vorgesehenen Volumens für eine bestimmte Temperatur. Da der Schliff des Aufsatzes als Normalschliff ausgebildet ist und die gleichen Abmessungen besitzt wie der Schliff am Stopfen, kann der aufgesetzte Hals nach Verbrauch seines Inhaltes abgenommen und die Flasche wie jede andere Reagenzienflasche direkt mit dem Stopfen verschlossen und aufbewahrt werden. An Stelle des Stopfens ist es ferner möglich, eine Bürette mit selbsttätiger Nullpunktseinstellung direkt aufzusetzen[2]).

Die Volumeneinteilung oberhalb und unterhalb der Normalmeßmarke erlaubt es ferner, das Volumen der Flüssigkeit auf die Normaltemperatur (20°) umzurechnen. H. Brückner.

Destillation. Ein einfacher Apparat für die Destillation von Quecksilber nach M. Kleiber[3]) besteht aus einem birnenförmigen Destillationsgefäß, das nach unten durch ein Barometerrohr von etwa 3 *mm* Weite mit einem weiteren Vorratsrohr und Niveaugefäß in Verbindung steht. Nach oben schließt sich ein umgekehrtes U-Rohr mit capillarem seitlichen Ansatz an, das ebenfalls in ein Barometerrohr ausmündet. Am unteren Ende des letzteren befindet sich ein breiteres Sammelrohr für reines Quecksilber mit Überlauf. Die Heizung des Destillationsgefäßes erfolgt durch eine Heizspirale. Vor Inbetriebnahme wird die Apparatur luftleer ausgepumpt und der restliche Luftanteil durch Quecksilberdampf entfernt.

Einen Destillierapparat für Wasser mit Speisewasser-Mengenregler und Vorwärmer[2]) hat F. Friedrichs[4]) angegeben. Die wesentlichste Neuerung desselben gegenüber ähnlichen Destillierapparaten, in denen das heiße Kühlwasser zur Speisung verwendet wird, ist, daß durch Vorschaltung eines besonderen Speisewasservorwärmers vor den Kühler und Regelung des Speisewasserzulaufs mittels eines Überlaufreglers Druckschwankungen in der Wasserrohrleitung ohne Ein-

[1]) Chem. Ztg. **57**, 20 (1933). — [2]) Hersteller: Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür. — [3]) Science **75**, 196 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1204 (1932). — [4]) Chem. Ztg. **57**, 123 (1933).

fluß bleiben. Dadurch kann man ein kontinuierliches Arbeiten des Apparates und hohe Wirtschaftlichkeit erreichen.

Über die quantitative Bestimmung der Trennbarkeit eines binären Flüssigkeitsgemisches hat I. Rabcewicz-Zubkowski[1]) berichtet. Die Leichtigkeit der Trennung eines derartigen Flüssigkeitsgemisches ist gegeben durch das Verhältnis der Dampfdrucke der beiden Komponenten p_A/p_B. Dieses kann Werte in den Grenzen zwischen 1 bis ∞ annehmen. Wenn $p_A/p_B = 1$, so ist eine Trennung unmöglich, bei $p_A/p_B = \infty$ ist die Möglichkeit einer Trennung unendlich groß. In sämtlichen Zwischenfällen wird dieses Verhältnis durch rationale Zahlen > 1 ausgedrückt.

Eine weitere Beschreibung einer Apparatur zur fraktionierten Destillation von organischen Flüssigkeiten hat C. A. Doran[2]) gegeben, die keine prinzipiellen Änderungen gegenüber den sonst gebräuchlichen Apparaturen enthält.

Ein Destillationsapparat aus Kupfer für chemisch-technische Laboratorien nach W. L. Beuschlein[3]) ist den im Fabrikbetrieb benutzten Apparaten nachgebildet. Er besteht aus einem mit indirektem Dampf heizbaren Destillierkolben, einer Kolonne und Wasserkühler. Das den Kühler verlassende Kondensat wird in dem Ablauf durch Regulierung in zwei Teilströme getrennt, von denen der kleinere nach dem Auffangbehälter geführt, der größere in die Kolonne zurückgeleitet wird. Die Einstellung dieses Rücklaufverhältnisses erfolgt mittels zweier Strömungsmesser.

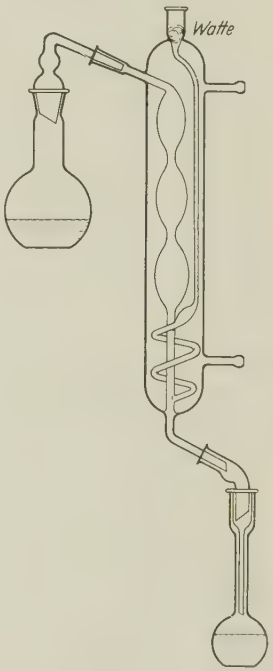


Abb. 60.

Zu Beginn der Destillation läßt man zunächst das gesamte Kondensat zurückfließen; man öffnet erst nach genügender Reinheit des Destillats langsam den zum Auffanggefäß führenden Hahn. Daneben besteht die Möglichkeit, mittels eines weiteren Hahnes das Kondensat direkt in die Destillierblase zurückzuführen.

Ein Präzisionsdestillierapparat nach A. Hanak[4]) ist in Abb. 60 wiedergegeben. Sein Zweck ist (z. B. bei Alkoholbestimmungen), einen Verlust zu vermeiden, der dadurch eintreten könnte, daß Dämpfe des leicht flüchtigen Bestandteils durch das in das Pyknometer einfließende spätere Destillat verdrängt werden und so für die Bestimmung verloren gehen. Diese Dämpfe werden in dem engen seitlichen Rohr,

[1]) Roczniki Chem. **12**, 832 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1814 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 101 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 43 (1929). — [4]) Chem. Ztg. **56**, 984 (1932).

in das man vor Beginn der Destillation einige Tropfen Wasser bringt und das mit einem angefeuchteten Wattebausch verschlossen ist, kondensiert und nach Beendigung der Destillation durch eine von oben eingegossene geringe Wassermenge in das zu $^{8}/_{10}$ gefüllte Pyknometer gespült.

Eine Vorrichtung aus Metall (Messing, Nirosta o. a.) für Mikrodestillationen, bezw. Sublimationen, hat L. Rosenthaler[1]) beschrieben. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Platte mit Cylinder (h ~ 1 *cm*, r ~ 1 *cm*), der als Sublimationskammer dient. Mit der Neukonstruktion werden verschiedene Nachteile des im D.A.B. 6 beschriebenen Apparates vermieden, insbesondere ein seitliches Entweichen der Dämpfe, Springen des unteren und mangelhafte Kühlung des oberen Objektträgers. Einzelheiten sind im Original einzusehen.

Eine Vorlage für Vakuumdestillationen, bei der sämtliche Gummiverbindungen und Hähne, die eine Verunreinigung des Destillates bewirken könnten, vermieden sind, hat E. J. Poth[2]) beschrieben.

Statt der Hähne werden zum Abschluß des ersten Auffanggefäßes von einem zweiten, tiefer stehenden Gefäß, bezw. zur Verbindung mit diesem Quecksilberverschlüsse benutzt, die durch Heben oder Senken eines Niveaugefäßes geschlossen oder geöffnet werden. Man kann so, ohne das Vakuum des oberen Gefäßes zu unterbrechen, Destillat in das untere laufen lassen und dann aus diesem entleeren.

Einen kompendiösen automatischen Druckregler für Vakuumdestillationen haben E. H. Huntress und E. B. Hershberg[3]) ausgebildet. Diese transportable Apparatur erlaubt es, den Druck in einem Bereich von 2—30 *mm* abs. auf $\pm$ 0,15 *mm* konstant zu halten. Einzelheiten der Apparatur sind im Original einzusehen.

An Stelle der üblichen dünnwandigen Capillaren für Vakuumdestillationen hat W. Franke[4]) die Verwendung eines gewöhnlichen Glasrohres empfohlen, dessen Ende man auf eine Länge von 2—3 *mm* unter Beobachtung mit einer Lupe zu einer feinen Capillare zusammenfallen läßt. Mit einer derartigen Capillare hat der Verfasser mehrere Monate lang täglich vier Destillationen durchgeführt. Die Reinigung einer Capillare dieser Form kann ohne Schwierigkeit durchgeführt werden.

Einen ausgezeichneten Überblick über die Grundlagen und die praktische Durchführung der exakten fraktionierten Destillation hat W. J. Podbielniak[5]) kürzlich gegeben. Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis eines 7jährigen Studiums über die Wirkungsweise der verschiedensten Einflüsse bei der fraktionierten Destillation, insbesondere der Beschaffenheit des Rückflußkühlers, des Rücklaufverhältnisses, des Einflusses der Oberflächenvergrößerung im

[1]) Apoth. Ztg. **47**, 1358 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 814 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **1**, 111 (1929). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 144 (1933). — [4]) Chem. Ztg. **57**, 204 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 119 (1933).

Rückflußkühler, der zweckmäßigsten Isolierung desselben, der Destillationsgeschwindigkeit usw.

Im Anschluß daran wird eine Apparatur zur fraktionierten Destillation für Flüssigkeiten mit einem Siedebereich zwischen — 190° und +500° C beschrieben. Die mit zahlreichen Abbildungen und Schaubildern ausgestattete Arbeit kann für ein eingehendes Studium wärmstens empfohlen werden.

Für die fraktionierte Destillation niedrigsiedender Flüssigkeitsgemische, wie von Wasser-Alkoholgemischen haben W. A. Peters jun. und Th. Baker[1]) einen Apparat folgender Anordnung empfohlen: Auf einem 500 *ccm* fassenden Rundkolben sitzt ein Steigrohr, ein Glasrohr von 150 *cm* Länge und 12,5 *mm* Innendurchmesser, das sich nach oben zu etwas verjüngt und mit Glasringen von 5 *mm* Länge und 5 *mm* Außendurchmesser gefüllt wird. Die Kolonne ist auf eine Länge von 110 *cm* von einem nur mit Luft erfüllten Glasrohr von 40 *mm* Durchmesser umgeben, um die Strahlungsverluste zu vermindern. Darüber ist das Steigrohr auf eine Strecke von 20 *cm* mit einem Kühler umgeben, bei dem sich die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers mittels eines Überlaufs verschieden einstellen läßt, sodaß man die Kühlung und Rückflußmenge beliebig gestalten kann. Das Thermometer wird oberhalb dieses Dephlegmators eingesetzt. Am oberen Ende des Dephlegmators zweigt ein Dampfableitungsrohr ab, das zu dem Destillationskühler führt.

Für Flüssigkeitsgemische mit höheren Siedepunkten muß die Kolonne mit einer Heizdrahtwicklung umgeben werden; die Kühlung des Dephlegmators wird zweckmäßig statt durch Wasser durch Einblasen von Raumluft mit konstanter Geschwindigkeit vorgenommen.

Für orientierende Versuche genügt ein Probevolumen von 25—50 *ccm*, für genaue Siedeanalysen sind 100 *ccm* oder mehr erforderlich.

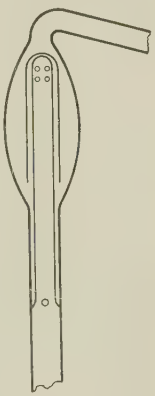


Abb. 61.

Ein neuartiger Aufsatz für fraktionierte Destillationen nach E. S. West[2]) ist aus Abb. 61 ersichtlich. Der aus dem Siedegefäß aufsteigende Dampf steigt durch das innere Rohr zunächst nach oben, dringt durch mehrere Löcher in eine Haube, durchstreicht diese senkrecht nach unten und wird erst darauf nach nochmaliger Richtungsänderung um 180° dem Kühler zugeführt.

Der Apparat wurde vorzugsweise zur Destillation von Leitfähigkeitswasser, ferner auch für fraktionierte Destillationen verwendet. (In letzterem Fall sollte jedoch im oberen Knick eine Möglichkeit zur Temperaturmessung des abströmenden Dampfes gegeben werden. H. B.)

Eine einfache Versuchsanordnung zur fraktionierten Destillation kleiner Substanzmengen im Hochvakuum ist von S. Kober[3]) beschrieben worden. Sie kann zur Isolierung einer schwer

[1]) Ind. Eng. Chem. **18**, 69 (1926). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 445 (1932). — [3]) Biochem. Ztschrft. **232**, 274 (1931).

flüchtigen Substanz durch Hochvakuumdestillation mit bekanntem Siedepunkt dienen, wozu mindestens vier, meist jedoch mehr Destillationen ausgeführt werden müssen, ferner zur Feststellung der Fraktion, in der sich die gesuchte Substanz befindet.

Als zweckmäßiges Destillations-, bezw. Kondensationsgefäß hat sich ein Mehrfachkugelrohr erwiesen, das so viele Kugeln enthält, wie Fraktionen erhalten werden sollen, wofür jedoch zumeist fünf Kugeln ausreichend sind. An die erste Kugel wird ein seitliches Röhrchen angeschmolzen, durch das die zu destillierende Substanz eingebracht wird. Das Ende des Mehrkugelrohres wird an eine Quecksilberpumpe angeschlossen. Das Kugelsystem wird in einem Öl- oder Luftbad erhitzt; die Destillation erfolgt derart, daß man jeweils so viele Kugeln in das Luftbad einführt, wie erwärmt werden sollen.

Bei größeren Substanzmengen können die Kugeln durch mehr eckig ausgebildete Erweiterungen ersetzt werden. H. Brückner.

Eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes von Metallpulvern an reinem Metall hat P. Galimberti[1]) beschrieben. In einem entsprechenden Apparat wird die zu untersuchende Probe mit Wasser überschichtet und weitere, im Apparat noch enthaltene Luft durch Kohlensäure verdrängt. Darauf läßt man konz. Salzsäure zufließen, spült den entwickelten Wasserstoff mittels Kohlensäure in ein mit 50%iger Kalilauge gefülltes Azotometer und errechnet aus dem erhaltenen Wasserstoff-Volumen den Metallgehalt der Probe.

H. Brückner.

Für die Bestimmung von kleinen Mengen an Verunreinigungen in Lösungsmitteln hat W. Świetoslawski[2]) die Erscheinungen des Azeotropismus verwendet. Aus kleinen Siedepunktsunterschieden lassen sich im Differentialebullioskop geringe Mengen an Verunreinigungen nach folgender Methode errechnen.

Eine Flüssigkeit H enthält geringe Mengen Alkohol A. Beim Vermischen einer zweiten Flüssigkeit B mit H (+ A) erhält man das azeotrope Gemisch B—H (Siedepunkt auf $\pm 0{,}002^0$ konstant). Das Gemisch B—H wird in einem Differentialebullioskop zum Sieden erhitzt; darauf werden in das zweite H enthaltende Siedegefäß steigende Mengen Alkohol zugegeben und es wird der Unterschied der Siedetemperaturen beobachtet. In einer zweiten Reihe wird das reine Gemisch B—H mit bestimmten Alkoholmengen versetzt und ebenfalls jeweils der Siedepunkt bestimmt. Bei einer Auswertung der beiden Siedepunktskurven kann man darauf mit einer Genauigkeit von 0,003—0,005% den Gehalt des Lösungsmittels H an Alkohol errechnen.

An Stelle der Verunreinigung mit Alkohol kann ebenfalls der Wassergehalt organischer Lösungsmittel nach dieser Methode bestimmt werden.

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 497 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2850 (1932). — [2]) Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **7**, 74 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 814 (1933).

Im Anschluß daran haben W. Świetoslawski und J. Szmigielska[1]) nach dieser Methode den Wassergehalt von Alkohol durch Vermischen desselben mit Benzol bestimmt. Von absolut wasserfreiem Alkohol und Benzol wurde zunächst der Siedepunkt des azeotropen Gemisches auf $\pm 0{,}002^0$ festgestellt. Bei Zugabe von 0,003% Wasser wurde dieser Siedepunkt um $0{,}005^0$ erniedrigt. In einem Parallelversuch wurde in einer Probe von technischem absolutem Alkohol dessen Wassergehalt zu $0{,}093 \pm 0{,}0015\%$ bestimmt.

Bei dem azeotropen Gemisch Alkohol-Wasser wird dessen Siedepunkt bei Zugabe von 0,005% Benzol um $0{,}002^0$ erniedrigt.

H. Brückner.

Für die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Extraktion von Ölen und Fetten hat W. B. Byers[2]) folgende Methode vorgeschlagen. Nach Beendigung der Extraktion nimmt man das Filter einschließlich des extrahierten Materials heraus, setzt dafür ein entsprechend großes Reagensglas ein, erhitzt nochmals zum Sieden und sammelt somit im Reagensglas die Extraktionsflüssigkeit an, die nunmehr für weitere Extraktionen wieder verwendet werden kann.

Bei der Extraktion von Ölsamen konnten so von 45 *ccm* für die Extraktion benötigtem Petroläther 20 *ccm* zurückgewonnen werden.

H. Brückner.

Ein neues Schnellverfahren zur Herstellung von aldehydfreiem Äthylalkohol haben A. W. Stout und H. A. Schuette[3]) ausgearbeitet. Der Aldehydgehalt des Äthylalkohols wirkt störend vor allem bei der Bereitung alkoholischer Alkalilösungen, die infolge Verharzung braun gefärbt werden, ferner in der Kosmetik und anderen Industriezweigen. Die bisher gebräuchlichste Methode zur Reinigung des Alkohols beruhte darauf, ihn nach Zugabe von Ätzkali mehrere Stunden am Rückflußkühler zu erhitzen und darauf abzudestillieren.

Es wurde nunmehr gefunden, daß der im Äthylalkohol enthaltene Aldehyd durch Wasserstoff in statu nascendi zu entsprechendem Alkohol reduziert wird. Bei Aldehydgehalten bis zu 0,2% führt man die Reinigung auf folgendem Wege durch:

Je 1 *l* Alkohol versetzt man mit 8—10 *g* Kaliumhydroxyd und 5—10 *g* Aluminium, erhitzt darauf die Lösung 1 Stunde lang zum Sieden und destilliert den reinen Alkohol ab.

Der Vorteil der neuen Methode gegenüber dem üblichen Alkaliverfahren ist aus folgenden Vergleichsversuchen ersichtlich.

Ein mit 17 *mg/ccm* Acetaldehyd versetzter Alkohol wurde nach beiden Methoden nebeneinander durch Sieden am Rückflußkühler gereinigt; nach bestimmten Zeitabschnitten wurde in je einer Teilprobe der Restgehalt des Aldehyds zu folgenden Werten bestimmt:

---

[1]) Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **7**, 80 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 814 (1933). — [2]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 20 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 639 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 100 (1933).

Zeit	Alkali-Methode	Alkali-Aluminium-Methode
	Restgehalt an Acetaldehyd	
Min.	*mg/ccm*	*mg/ccm*
—	17,0	17,0
10	1,0	0,3
30	0,4	0,2
40	0,2	0,1
60	0,1	0,05
90	Spur	Spur
120	Spur	—

Die neu vorgeschlagene Methode führt somit unter Zeitersparnis zu dem gleichen Ergebnis wie die bekannte Alkali-Methode.

H. Brückner.

Das Verhalten von Phosphatpuffergemischen mit verschiedenen Kationen haben S. M. Neuschlosz und R. P. Ibáñez[1]) untersucht. Die Verfasser konnten dabei zeigen, daß die klassische Pufferformel die Wasserstoffzahlen in Phosphatgemischen nicht vollkommen richtig wiedergibt. Nach der Aktivitätstheorie muß vielmehr in der klassischen Gleichung

$$h = k \frac{1-x}{x}$$

die Konstante k durch die reduzierte Konstante $k' = k \cdot \frac{f_1}{f_2}$ ersetzt werden, wobei f_1 den Aktivitätsfaktor der H_2PO_4'-Ionen, f_2 den der HPO_4''-Ionen bedeutet.

In Gemischen der Lösungen von primärem und sekundärem Ammoniumphosphat ist deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration stets kleiner als in den entsprechenden Lösungen von Kaliumphosphatgemischen. Dieser Unterschied hat seine Ursache erstens in der Herabsetzung der Aktivität der HPO_4''-Ionen in Gegenwart von $NH_4^{\cdot}$-Ionen und zweitens in der Hydrolyse, die das sekundäre Ammoniumphosphat in relativ alkalischen Lösungen erfährt. Unter Berücksichtigung dieser beiden Einflüsse wird eine Puffergleichung für Ammoniumphosphatgemische entwickelt, die eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messungsergebnissen aufweist. Der Unterschied in der Acidität von Kalium- und Ammoniumphosphatgemischen nimmt fernerhin noch zu, wenn die Gesamtkonzentration der Lösung an Phosphaten erhöht oder zu den Gemischen Natriumchlorid zugegeben wird.

Die osmotischen und Leitfähigkeitsfaktoren der Lösungen von Diammoniumphosphat sind geringer als die der Lösungen von Dikaliumphosphat der gleichen Konzentration. Bei den primären Phosphaten beider Basen tritt hingegen ein derartiger Unterschied nicht auf.

H. Brückner.

[1]) Biochem. Ztschrft. **232**, 106 (1931).

Eine neue Methode zur Messung der Diffusionskonstante nach Y. Nisizawa[1]) beruht auf folgendem Prinzip. Das Fortschreiten der Diffusion wird durch Bestimmung der Dichte der Lösung mittels kleiner Aräometer festgestellt; daraus errechnet sich die Diffusionsgeschwindigkeit.

Messungen für Bariumchlorid, Kaliumjodid, Calciumchlorid, Glycerin, Milchzucker, Traubenzucker, Mannit, Oxalsäure, Weinsäure, Harnstoff, Eosin, Naphtholgelb und Pepsin ließen mit Ausnahme von Mannit Werte erhalten, die mit den Ergebnissen anderer Autoren annähernd übereinstimmen. Bei Verwendung der Alkalisalze von Fettsäuren wurden dagegen nur wenig befriedigende Ergebnisse gefunden.

H. Brückner.

Zur Ersparung der Rechnung kann man bei Maßanalysen so viel *g* der Substanz abwägen, als *g* der gesuchten Substanz 100 *ccm* Maßflüssigkeit entsprechen. Dieses alte Prinzip ist nicht an genau n-, bezw. 0,1 n-Lösungen gebunden. Man kann vielmehr die entsprechende Menge für jede Maßflüssigkeit beliebiger Konzentration aus der Titerstellung ein für allemal errechnen. Eine mathematische Ableitung für diese Rechnung hat P. Fuchs[2]) gegeben, auf die hier verwiesen sei.

H. Brückner.

Die Meniskuskorrekturwerte für Wasser bei 20° in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser auf Grund der vorliegenden Literaturangaben hat A. More[3]) zusammengestellt. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner.

Für die direkte Titration von Magnesiumsulfat und Mangansulfat, sowie anderer löslicher Sulfate und Alaune hat A. W. Wellings[4]) die Verwendung von Fluorescein als Adsorptionsindikator vorgeschlagen. Es genügt ein Zusatz von 5 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Fluoresceinlösung; bei einer Titration mit 0,1 m-Bariumhydroxydlösung erhält man dann bei Zugabe des ersten überschüssigen Tropfens Bariumhydroxydlösung infolge Adsorption des Farbstoffs an kolloides Hydroxyd eine rosa bis dunkelorange Färbung der Lösung.

Ferner schlägt im Endpunkt der Titration neutraler Oxalatlösungen mit 0,1 m-Bleiacetatlösung unter Zusatz von Fluorescein die Färbung der Lösung nach Rosa um. H. Brückner.

Den Einfluß von Fluoriden auf die Reduktion von Permanganat durch Salze des dreiwertigen Antimons hat W. Pugh[5]) geprüft.

---

[1]) Bull. Chem. Soc. of Japan **7**, 72 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **56**, 941 (1932). — [3]) Analyst **54**, 630 (1929). — [4]) Trans. Faraday Soc. **28**, 561, 565 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1818 (1933). — [5]) Trans. Roy. Soc. South Africa **20**, 93 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2691 (1932).

MnO_4' wird in Gegenwart von Fluoriden im allgemeinen zu $Mn^{...}$ reduziert. Bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer auf 1 *l* verdünnten Lösung von 6 *g* Antimontrioxyd in 180 *ccm* 10%iger Kaliumbifluoridlösung nimmt deren Titer gegenüber Permanganat mit ansteigender Schwefelsäurekonzentration zu, gleichzeitig tritt eine Farbvertiefung der reduzierten Lösung nach Orange ein. Durch Erhöhung der Kaliumbifluoridkonzentration werden dagegen beide Effekte wieder zurückgedrängt.

In salzsaurer Lösung geht die Reduktion des Mangans teilweise über die dreiwertige Stufe hinaus, in essigsaurer Lösung wird diese Stufe nicht vollständig, genau dagegen wird sie in salpetersaurer Lösung erreicht.

Für die Schnellbestimmung von Antimon wurde folgende Methode ausgearbeitet:

Man löst 0,1 *g* Antimon in 5—15 *ccm* konz. Schwefelsäure, verdünnt die Lösung auf 50 *ccm*, erhitzt sie zwecks Vertreibung der gebildeten schwefligen Säure 5 Minuten lang zum Sieden, verdünnt auf 200 *ccm* und titriert mit Permanganat, das hierbei zur dreiwertigen (in Gegenwart von konz. Salzsäure zur zweiwertigen) Stufe reduziert wird.

Die umgekehrte Titration von Permanganatlösungen mit einer Antimontrichloridlösung gelingt, selbst bei Anwesenheit von Kaliumbifluorid, dagegen nicht. H. Brückner.

Die Reaktion zwischen Bleiacetatlösung und Jod-Ionen haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[2]) in Fortsetzung früherer Arbeiten[1]) untersucht.

Bei hohen Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen und überschüssigem Acetat bildet sich bei der Reaktion zwischen Bleiacetat und Alkalijodid neben Bleijodid in zunehmendem Maß Bleioxyjodid Pb(OH)J, unabhängig davon, in welcher Reihenfolge die beiden Komponenten zusammengegeben werden. Bleioxyjodid stellt ein bis 70° beständiges blaßgelbes krystallines Salz dar, das von direktem Sonnenlicht langsam geschwärzt wird, bei stärkerem Erhitzen Jod abspaltet und von Säuren zu Bleijodid zersetzt wird. Rein kann man es durch Kochen von Bleijodid mit Natriumacetatlösung erhalten. Die Löslichkeit des Oxyjodids in kohlensäurefreiem Wasser bei 16° wurde für Blei zu 0,074 Millimol, für Jod zu 0,168 Millimol bestimmt.

Die Bildung von Bleioxyhalogeniden der allgemeinen Formel Pb(OH)X erfolgt in um so stärkerem Maß, je geringer die Löslichkeit des Oxyhalogenids im Verhältnis zu der Löslichkeit des entsprechenden Halogenids ist. H. Brückner.

Trennung der Metalle der Ammonsulfidgruppe. E. H. Swift, R. C. Barton und H. S. Backus[3]) haben bei Untersuchungen über die Anwendbarkeit der verschiedenen Methoden zu einer möglichst zweckmäßigen Trennung der Kationen in einzelne Gruppen ein neues Verfahren zur Trennung von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen von

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 373 (1933), **93**, 280 (1933). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **207**, 129 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4161 (1932).

Aluminium, Chrom und Mangan ausgearbeitet. Dieses beruht auf einer Fällung der erstgenannten Kationen mit Schwefelwasserstoff in einer überschüssiges Natriumbicarbonat und Natriumoxalat enthaltenden Lösung.

Für die Anwendung dieser Methode wird folgende Arbeitsweise empfohlen.

100 *ccm* der zu prüfenden, schwach salzsauren Lösung werden mit 6 n-Ammoniak gegenüber Lackmuspapier neutralisiert, wobei ein entstehender Niederschlag sich wieder lösen soll. Darauf gibt man zu der neutralisierten Lösung 10 *g* festes Ammoniumoxalat, erwärmt die Lösung, bis das Oxalat sich vollkommen gelöst hat, kühlt die Lösung und fügt 0,1 *g* Natriumbicarbonat zu. Nunmehr wird ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff 3—5 Minuten lang durch die Lösung hindurchgeleitet; darauf wird die Lösung bei weiterem langsamen Einleiten von Schwefelwasserstoff auf 60—80° erwärmt. Man prüft die Lösung mit Lackmuspapier, neutralisiert mit Natriumbicarbonat, gibt weiter 1,0 *g* Bicarbonat zu und leitet nochmals 3—5 Minuten Schwefelwasserstoff durch die Lösung. Dies wird wiederholt, bis die Lösung gegenüber Lackmus schwach alkalisch bleibt. Die Zusammenballung des Sulfidniederschlags wird durch mehrfaches Schütteln der heißen Lösung erheblich beschleunigt. Man filtriert den gebildeten Sulfidniederschlag von der Lösung ab und wäscht ihn mit heißem Schwefelwasserstoffwasser, das auf je 100 *ccm* 1 *g* Ammoniumoxalat gelöst enthält, aus. Bei Niederschlägen, die Eisensulfid enthalten, hat es sich fernerhin als zweckmäßig erwiesen, dem Waschwasser vor seiner Sättigung mit Schwefelwasserstoff 0,5 *g* Natriumbicarbonat je 100 *ccm* zuzugeben.

Quantitative Untersuchungen des Niederschlags unter Anwendung der verschiedensten Gemische der in Frage kommenden Kationen ergaben, daß nach dieser Methode 1 *mg* eines Elementes der einen Gruppe von 500 *mg* eines Elementes der anderen Gruppe getrennt werden kann.

Bei quantitativen Analysen zeigte es sich, daß bei Anwendung von 250 *mg* eines Elementes der Zinkgruppe (Zink, Nickel, Kobalt, Eisen) und 250 *mg* eines Elementes der Aluminiumgruppe (Aluminium, Chrom, Mangan) weniger als 1 *mg* eines Elementes der letzteren Gruppe von dem Niederschlag mitgerissen wird. Die Sulfidniederschläge koagulierten fernerhin unter diesen Bedingungen stets rasch und konnten gut filtriert und ausgewaschen werden.

In einer weiteren Mitteilung berichteten E. H. Swift und R. C. Barton[1]) über experimentelle Untersuchungen zur Trennungsmöglichkeit von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel von Aluminium, Chrom und Zink mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd.

Bei Anwendung von je 250 *mg* dieser Elemente verbleiben im Mangan- oder Eisenniederschlag 1—3 *mg*, im Kobaltniederschlag 12—15 *mg* und im Nickelniederschlag 30—40 *mg* Aluminium. Ferner gelingt die Abtrennung des Chroms in dreiwertigem Zustand von den ersteren Elementen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4155 (1932).

nur unvollständig, da es unter diesen Bedingungen nicht vollkommen zu Chromat oxydiert werden kann. Wenn das Chrom bereits in der ursprünglichen Lösung als Chromat vorliegt, enthält der Hydroxydniederschlag dagegen nicht mehr als 1 *mg* Chrom, ausgenommen bei der Fällung von Mangansuperoxyd, das etwa 7 *mg* Chrom mitreißt. Ferner gelingt die Abtrennung des Zinks nur unvollkommen, von dem 10—40% mit dem Hydroxydniederschlag mitgerissen werden. H. Brückner.

Ferrocyanidkomplexe. Weitere Untersuchungen über die Fällung und Bestimmung von Kalium-, Ammonium-, Amin-, Thallium-, Rubidium- und Caesium-Ionen als komplexe Calciumferrocyanide hat C. T. Gaspar y Arnal[1]) in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]) veröffentlicht. Der Verfasser konnte feststellen, daß Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Caesiumcalciumferrocyanid in Alkohol oder Alkohol-Wassergemischen (Thalliumcalciumferrocyanid in Wasser) vollkommen unlöslich sind und selbst noch Spuren dieser Ionen bis zu 0,01 *mg* je *ccm* Lösung als Trübung erkannt werden können. Die erhaltenen Niederschläge sind in neutralen, ammoniakalischen und essigsauren Lösungen vollkommen unlöslich. Die Methode eignet sich daher auch zur quantitativen Bestimmung dieser Leichtmetalle, da die Niederschläge nach Filtrieren in einen Goochtiegel, Auswaschen mit Alkohol-Wassergemischen und Trocknen bei 105° zur Wägung gebracht werden können. Die Fällung erfolgt aus der wäßrigen Lösung der Alkalichloride durch Zugabe überschüssiger alkoholischer Calciumferrocyanidlösung.

a) *Bestimmung von Kalium-, Ammonium- und Amin-Ionen.* Man fällt zunächst in einer Teilprobe durch Zugabe von überschüssiger alkoholischer Calciumferrocyanidlösung die Summe der Kalium-, Ammonium- und Amin-Ionen als komplexes Calciumferrocyanid aus (A). In einer weiteren Teilprobe, die zuvor nach Versetzen mit Natronlauge zwecks Vertreibung des Ammoniaks und der Amine längere Zeit zum Sieden erhitzt und darauf neutralisiert worden ist, fällt man darauf auf die gleiche Weise die Kalium-Ionen aus (B). Die Niederschläge werden je in einem Goochtiegel gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Der getrocknete Niederschlag A ergibt die Summe von Kalium-, Ammonium- und Amincalciumferrocyanid, der Niederschlag B besteht aus reinem Kaliumcalciumferrocyanid.

Den Niederschlag A versetzt man nunmehr mit Kalilauge, um gebundene Amine sowie das Ammoniak auszutreiben; darauf neutralisiert man die Lösung, gibt etwa das doppelte Volumen an Alkohol zu und bestimmt nunmehr den Gesamtgehalt des Niederschlags A an Ferrocyaniden als Kaliumferrocyanid (C). Aus den Gewichten A, B und C kann man somit durch indirekte Analyse den Gehalt an Ammoniak und an Aminstickstoff errechnen.

b) *Spezielle Reaktionen zur Trennung der Kalium-Ionen von Ammonium-, Rubidium-, Caesium- und Thallium-Ionen.* Zur Trennung des Kaliums von den übrigen Ionen der einwertigen Metalle eignet sich

[1]) Ann. chim. anal. appl. [2] **14**, 342 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 465 (1927).

vor allem eine 1%ige Magnesiumferrocyanidlösung, die durch Umsetzung von Bariumferrocyanid- mit Magnesiumsulfatlösung erhalten werden kann.

Mittels Magnesiumferrocyanidlösung kann man in wäßrigen Lösungen in der Kälte Caesium- und Thallium-Ionen vollständig, Rubidium-Ionen nahezu quantitativ (in der Hitze vollständig) ausfällen; in der Hitze werden ferner die Ammonium- und Amin-Ionen ausgefällt. Kalium-Ionen bleiben unter den genannten Bedingungen vollkommen in Lösung.

c) Gewichtsmäßige und volumetrische Bestimmung von Magnesium. Reagens zur Bestimmung des Caesiums und Trennung desselben von Thallium und Rubidium. Aus dem Gesagten ergibt sich, daß infolge der Bildung unlöslicher komplexer Ferrocyanide die Thallium-, Rubidium-, Ammonium- und Caesium-Ionen außerordentlich empfindliche Reagenzien zur Feststellung von Magnesium-Ionen darstellen. Zur Prüfung auf die Anwesenheit von Magnesiumsalzen gibt man zu der Lösung daher Kalium- oder Natriumferrocyanid- und eine Ammoniumsalzlösung, wobei die Lösung zwecks Vermeidung von Hydrolyse schwach ammoniakalisch gemacht wird. Die Fällungsreaktion läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$Na_4Fe(CN)_6 + 2NH_4Cl + MgSO_4 = (NH_4)_2MgFe(CN)_6 + 2NaCl + Na_2SO_4.$$

Diese Reaktion verläuft mit Rubidium- und Caesiumsalzen quantitativ, wenn die Lösung keine Ammoniumsalze oder freies Ammoniak enthält, da andernfalls störende Ammoniumkomplexsalze gebildet werden können.

Mit Bariumferrocyanid kann man in der Kälte Thallium-Ionen und in der Wärme Ammonium-Ionen als die entsprechenden Komplexferrocyanide ausfällen, ohne daß die Anwesenheit von Kalium-, Rubidium- und Caesium-Ionen störend wirkt. Die Fällung des Thalliums erfolgt quantitativ, die des Ammoniums dagegen nicht, dennoch ist auch im ersteren Fall eine 1%ige Thalliumlösung erforderlich. (Nach Bildung des Niederschlags kann man verdünnen, ohne daß er sich wieder löst.)

d) Trennung der Calcium- und Magnesium-Ionen von Barium- und Strontium-Ionen. Mittels Rubidiumferrocyanidlösung können Calcium- und Magnesium-Ionen in Gegenwart von Barium- und Strontium-Ionen quantitativ ausgefällt werden. An Stelle des Rubidiumferrocyanids kann auch ein Gemisch von Kaliumferrocyanid und einem Rubidiumsalz Anwendung finden.

e) Trennung von Kalium-, Ammonium-, Caesium-, Rubidium- und Thallium-Ionen. Zur Trennung der eben genannten einwertigen Ionen aus einem Salzgemisch versetzt man die zu prüfende Lösung zunächst mit Bariumferrocyanidlösung. Man erhält sofort einen Niederschlag von Thalliumbariumferrocyanid; dem Filtrat gibt man Calciumferrocyanidlösung zu und erhält einen Niederschlag von Caesium- und Rubidiumcalciumferrocyanid, daneben ist ein Teil des Kaliums und Ammoniums als komplexes Calciumferrocyanid im Niederschlag enthalten. Das Filtrat dieser Fällung wird daraufhin eingedampft, wodurch man einen großen Teil des Bariumferrocyanids zurückerhält, da dessen Löslichkeit in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,8% beträgt.

Der komplexe Calciumferrocyanidniederschlag wird mit Silbernitrat-, Ferrichlorid- oder Kupfersulfatlösung digeriert, worauf man eine Umsetzung z. B. gemäß der Gleichung:

$$yCaX_2Fe(CN)_6 + 4\,y\,AgNO_3 = y\,Ag_4Fe(CN)_6 + y\,Ca(NO_3)_2 + 2\,y\,XNO_3$$

erhält. In dieser Gleichung ist $X = K, NH_4, Rb, Cs$.

Die Lösung wird nunmehr filtriert; darauf versetzt man das Filtrat mit siedender Kaliumcarbonatlösung, filtriert nochmals, worauf die Lösung bei Zugabe von Magnesiumchlorid keine Niederschlagsbildung zeigen soll (andernfalls wird daraufhin filtriert), neutralisiert die Lösung, filtriert und gibt zu dem Filtrat Ammoniak und Ammoniumchlorid.

Nunmehr gibt man zu der Lösung Magnesiumferrocyanid zu und läßt stehen. In der Kälte wird damit das Caesium ausgefällt; das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, mit etwas Kalilauge versetzt, um komplexe Magnesiumsalze zu zerstören, darauf erhält man nach Neutralisation der Lösung eine quantitative Fällung des Rubidiums als komplexes Ferrocyanid.

Zur Reindarstellung von Caesium- und Rubidiumsulfat aus den entsprechenden komplexen Ferrocyaniden werden die Niederschläge mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt:

$$Cs_2MgFe(CN)_6 + 4\,AgNO_3 = Ag_4Fe(CN)_6 + Mg(NO_3)_2 + 2\,CsNO_3.$$

Aus der erhaltenen Lauge fällt man zunächst mittels Salzsäure das überschüssige Silber aus, dampft das klare Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, gibt zu der Lösung Baritlauge zu, um Magnesium- und Silberhydroxyd auszufällen, filtriert und fällt das überschüssige Barium mit Schwefelsäure aus. Aus dem klaren Filtrat erhält man durch Verdampfen reines Caesium- und Rubidiumsulfat.

Die Reindarstellung des Thalliums aus dem komplexen Ferrocyanid erfolgt durch Zersetzen desselben mit Salzsäure, wodurch unlösliches Thalliumchlorid ausgefällt wird. Die letzten Spuren an Thallium können durch Zugabe von Kaliumjodid, Kaliumchromat oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus der Lösung ausgefällt werden.

f) *Trennung von zweiwertigem Zinn und dreiwertigem Antimon.* Ähnlich, wenn auch nicht so gut, wie man die basischen Chloride von Zinn und Antimon dadurch trennen kann, daß Antimonoxychlorid in der Siedehitze löslich ist, lassen sich die entsprechenden Ferrocyanide getrennt abscheiden. Zinnferrocyanid ist sowohl in der Kälte als auch in der Wärme unlöslich, Antimonferrocyanid ist beim Erwärmen dagegen merklich löslich. Bei Zugabe von überschüssiger Ferrocyanidlösung zu Antimonsalzen in der Kälte erhält man eine Blauviolettfärbung.

g) *Gravimetrische und volumetrische Kobaltbestimmung als Kobaltcalciumferrocyanid.* Calciumferrocyanidlösung stellt ein außerordentlich empfindliches Reagens zur Prüfung auf Kobalt-Ionen dar (Empfindlichkeit: 0,01 *mg* Kobalt/1 *ccm* Lösung); es entsteht ein glänzend grüner Niederschlag (Aragongrün). Bei Abwesenheit von Nickel kann diese Reaktion als Grundlage sowohl für gewichtsmäßige als auch für volumetrische Kobaltbestimmungen dienen.

Wenn man das Kobalt mit überschüssigem Calciumferrocyanid ausfällt, ist der Niederschlag grün gefärbt, im umgekehrten Fall, insbesondere bei tiefer Temperatur und starker Verdünnung, ist die Niederschlagsfärbung violett (Castillaviolett). Beim Erhitzen schlägt die letztere Färbung infolge intramolekularer Umlagerung nach Grün um.

Zum Schluß werden noch folgende photochemisch bedingte Umwandlungsreaktionen von Quecksilberferrocyanid mitgeteilt:

Beim Versetzen einer Quecksilberchloridlösung mit Kalium- oder Natriumferrocyanid erhält man in beiden Fällen einen weißen Niederschlag, wobei der letztere jedoch erheblich leichter löslich ist. Wenn man die beiden Niederschläge dem Sonnenlicht aussetzt, färbt sich der mit Natriumferrocyanid erhaltene bedeutend schneller blau als der durch Zugabe von Kaliumferrocyanid gebildete. Bei schwacher Beleuchtung oder Aufbewahrung der Niederschläge im Dunkeln erfolgt diese Verfärbung bedeutend langsamer; beschleunigen läßt sich der Farbumschlag in beiden Fällen durch Zugabe von Alkohol, Entfärbung tritt dagegen bei Zugabe von Natriumchlorid und besonders von Natriumbromid oder Natriumjodid ein. Andere Natriumsalze wirken auf den Farbton nicht ein. H. Brückner.

Für den qualitativen Analysengang bei der Prüfung auf Anionen hat R. Montequi[1]) folgendes neues Schema entwickelt. Die Anionen werden dabei in acht Gruppen unterteilt, die jeweils drei bis fünf Anionen umfassen.

1. Gruppe. Anionen, die durch eine besondere Vorprüfung erkennbar sind: Kohlensäure (Gasentwicklung beim Versetzen mit Schwefelsäure), Borsäure (grüne Flammenfärbung nach Befeuchten der Probe mit Schwefelsäure und Methylalkohol), Essigsäure (mit Kaliumbisulfat).

Für die übrigen Gruppen ist eine Vorbereitung der Lösung nur dann erforderlich, wenn man bei Zugabe von Natroncarbonatlösung und nachfolgendem Ansäuern mit Essigsäure einen Niederschlag erhält. Manganat-Ionen sind durch Alkohol zu reduzieren, unterchlorige Säure wird durch Wasserstoffsuperoxyd und Mangandioxyd zersetzt.

2. Gruppe. Anionen, die in essigsaurer Lösung mit konz. Kaliumchlorid- oder Kaliumacetatlösung einen Niederschlag ergeben:

$$C_4H_4O_6''\text{, } SiF_6''\text{, } ClO_4'.$$

3. Gruppe. Anionen, die in essigsaurer Lösung durch Zinkacetat ausgefällt werden:

$$Fe(CN)_6''''\text{, } Fe(CN)_6'''\text{, } P_2O_7''''.$$

4. Gruppe. Anionen, die in essigsaurer Lösung durch Calciumacetat ausgefällt werden:

$$PO_3'\text{, } C_2O_4''\text{, } F'\text{, } (P_2O_7'''').$$

---

[1]) Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **30**, 567 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2491 (1932).

5. Gruppe. Anionen, die in neutraler Lösung durch Calcium- oder Zinkacetat gefällt werden:

MoO_4'', WO_4'', VO_3' (Oxychinolinuntergruppe), AsO_3''', AsO_4''', PO_4''', SiO_3''.

6. Gruppe. Anionen, die in essigsaurer Lösung durch Bariumacetat ausgefällt werden:

S_2O_3'', SO_3'', SO_4'', CrO_4'', JO_3'.

7. Gruppe. Anionen, die mit Silbernitrat einen in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag geben:

CN', J', SCN', Br', Cl'.

8. Gruppe. Anionen, die keiner der vorhergehenden Gruppen angehören:

BrO_3', ClO_3', NO_2', NO_3', H_2PO_2', $C_6H_5O_7''$ (Citrat-Ion).

Für die weiteren Trennungsverfahren innerhalb der einzelnen Gruppen muß auf das Original verwiesen werden. Als Zeitdauer einer Analyse mit fünf bis sechs Anionen werden durchschnittlich 1,5 bis 2 Stunden angegeben.

F. J. Welcher und H. T. Briscoe[1]) haben für die systematische Analyse der Anionen deren Unterteilung in folgende drei Gruppen vorgeschlagen:

1. Gruppe. Anionen, die mit Barium- oder Calciumsalzen aus acetonhaltiger Lösung ausgefällt werden.

PO_4''', SO_3'', CrO_4'', SO_4'', AsO_4''', F', $(COO)_2''$, BO_3''', S_2O_3'', AsO_3''' und Tartrat-Ion.

2. Gruppe. Im Filtrat der obigen Fällung erhält man durch Zugabe von Zink-Ionen in saurer Lösung bei Anwesenheit von Ferricyanwasserstoffsäure, in alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, im Filtrat hiervon fällt man die Halogenwasserstoffsäuren mit Silbernitrat aus.

3. Gruppe. Für die Bestimmung der Anionen: NO_3', ClO_3' und CH_3COO' werden für die Ausgangslösung in der Originalarbeit besondere Reaktionen angeführt. H. Brückner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

F. Neumüller.

Leder und Gerbereiprodukte. Bemerkungen über die offizielle Lederanalysen-Methode stammen von P. Chambard[2]). Die offizielle Methode, die nur die Bestimmung von Wasser, Asche und Chrom umfaßt, gestattet keine ausreichenden Schlüsse auf den Handelswert der Leder. Der Verfasser schlägt daher vor, insbesondere bei Gewichtsledern noch Fett, Auswaschbares, dessen Aschengehalt und Hautsubstanz zu bestimmen.

[1]) Chem. News **145**, 161 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2491 (1932). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **9**, 216 (1925); durch Chem. Zentrbl. **97**, I, 1347 (1926).

In einer Veröffentlichung über die Zerkleinerung des Leders für die chemische Analyse beschreibt F. Stather[1]) einen Apparat, der im wesentlichen dem Zerkleinerungsapparat nach L. Balderston[2]) gleicht. An einer rotierenden Schwungscheibe befinden sich im Abstand von 180° zwei kurze Messer. Der 2 *cm* breite Lederstreifen wird in einer Rille an die Schwungscheibe angedrückt und von den 0,5 *mm* über sie hinausragenden Messern zerschnitten. An zwei nach obigen Verfahren zerkleinerten Lederproben wurden die Auswaschverluste ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten untereinander sehr gut überein.

Über die Dichte des Leders haben U. J. Thuau und A. Goldberger[3]) einen Bericht veröffentlicht, in dem ein von ihnen konstruierter Apparat zur Bestimmung des Volumens von Lederstückchen näher beschrieben ist. Die Fehlergrenze beträgt bei Proben von 2 *g* Leder 0,2%. Die Verfasser untersuchten nun mit Hilfe ihres Apparates die Dichte des Leders in drei Schichten (Narben, Mittel- und Fleischspalt). Die Versuche haben ergeben, daß der Mittelspalt die größte Dichte hat, während Narben und Fleischspalt gleiche Werte zeigen, die jedoch unter denen des Mittelspaltes liegen.

Über die Messung der scheinbaren Dichte und ihre Schwankungen bei Sohlleder hat R. S. Edwards[4]) einen Artikel veröffentlicht. Der Verfasser beschreibt zunächst einen neuen Apparat zur Bestimmung der scheinbaren Dichte. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß die zu prüfende Lederprobe vor und nach dem Eintauchen in Quecksilber gewogen wird. (Einzelheiten im Original.) Aus den in mehreren Teiloperationen erhaltenen Ablesungswerten wird nach einer einfachen Formel die scheinbare Dichte berechnet. Die Übereinstimmung mit dem direkten Meßverfahren und der Vergleich der durchschnittlichen scheinbaren Dichte von schichtweise untersuchten Lederproben mit der Dichte des ungespaltenen Stückes waren befriedigend. Weiterhin berichtet Edwards noch über eine Reihe von typischen Ergebnissen an verschiedenen Lederarten und weist besonders auf die Wirkung des Walzens und Hämmerns, sowie auf die Unterschiede von verschiedenen Hautstellen hin. Die Versuche wurden bei einer relativen Feuchtigkeit von 75% ausgeführt. In einer besonderen Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der scheinbaren Dichte vom Feuchtigkeitsgehalt untersucht.

Mit der Bestimmung von Wasser in vegetabilisch gegerbtem Leder haben sich R. F. Innes und J. G. M. Coste[5]) beschäftigt. In dem Bericht werden zuerst die offiziellen Verfahren zur

---

[1]) Ledertechn. Rdsch. **24**, 63 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1734 (1932). — [2]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **18**, 154 (1923); durch Chem. Zentrbl. **94**, IV, 71 (1923). — [3]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 415 (1931); Cuir techn. **24**, 300 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1982 (1932). — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **16**, 292 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 1735 (1932). — [5]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 126 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1983 (1932).

Wasserbestimmung im Leder beschrieben und die dabei auftretenden Schwierigkeiten erörtert. Sodann berichten die Verfasser über eigene Untersuchungen mit verschiedenen gefetteten und ungefetteten Ledermustern. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen und Diagrammen zusammengestellt. Die Wasserbestimmungen wurden teils im gewöhnlichen Trockenschrank bei 110°, teils im Vakuumtrockenschrank bei 98° C und 25 *mm* Hg-Druck ausgeführt. Die erhaltenen Werte zeigten eine schwankende Tendenz. Besonders wenn über 0,66% Fett zugegen ist, werden die Ergebnisse ungenau, da beim Trockenprozeß merkliche Mengen Fett mit ausgetrieben werden. Werden die Lederproben vor dem Trocknen entfettet, so wird hierbei Wasser mit ausgezogen. Die Verfasser machten weiterhin die Beobachtung, daß getrocknete Ledermuster im Exsiccator auch bei Gegenwart frischer Trockenmittel (H_2SO_4 oder $CaCl_2$) allmählich um durchschnittlich 0,5% an Gewicht zunehmen, Die Ursache dieser Gewichtszunahme dürfte die Absorption von Luft sein. da eine Aufnahme von Feuchtigkeit wohl nicht in Betracht kommt.

In einer Arbeit über die Bestimmung der Feuchtigkeit in vegetabilisch gegerbtem Leder vertritt P. Chambard[1]) die Ansicht, daß das übliche Trockenverfahren (Trocknen im Trockenschrank bei 110° C), auch wenn eine Fettextraktion vorangeht, hinreichend genau ist. Die Mißerfolge, die Innes und Coste (siehe das vorhergehende Referat!) mit dieser Arbeitsweise hatten, sind darauf zurückzuführen, daß ihre Lederproben aus Würfeln von 4 *cmm* statt von 0,5 *cmm* bestanden.

Über die Bestimmung der Feuchtigkeit in vegetabilisch gegerbtem Leder hat ferner D. Burton[2]) gearbeitet. Ledermuster, die verschiedene Mengen Fett enthielten, wurden bis 252 Stunden in einem elektrischen Trockenschrank getrocknet. Dabei ergab sich, daß nach dem ersten Gewichtsverlust die Lederproben etwa bis zur 20. Stunde wieder um etwa 0,3% zunahmen, um dann immer weiter abzunehmen. Am besten war dies bei gefetteten Ledern zu beobachten und hier wieder bei solchen, die Mineralöl enthielten. Die im Vakuum getrockneten Proben zeigten größere Gewichtsverluste als solche, die im gewöhnlichen Trockenschrank getrocknet wurden. Wurden Proben, die im Vakuum getrocknet wurden, in einen gewöhnlichen Trockenschrank gebracht, so trat Gewichtszunahme ein. Da durch eine Fettextraktion auch Wasser mit ausgezogen wird, so sind die dabei erhaltenen Ergebnisse ungenau. Der Verfasser weist noch darauf hin, daß die bisherigen Verfahren keine Trennung zwischen chemisch gebundenen Wasser und anhaftender Feuchtigkeit ermöglichen.

Ein neues erprobtes Verfahren zur Bestimmung der Feuchtigkeit und seine Anwendung bei Leder hat A. Colin-Russ[3]) beschrieben. Die üblichen Wasserbestimmungsmethoden im

[1]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 258 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1983 (1932). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 273 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1983 (1932). — [3]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 113 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2275 (1932).

Leder sind stets mit Schwierigkeiten verbunden, bezw. die erhaltenen Resultate entsprechen nicht den tatsächlichen Werten. Der Verfasser verweist nun auf eine Methode, die alle Fehlerquellen der bisherigen Verfahren ausschließt und die es ermöglicht, alles Wasser, in welcher Form es auch im Leder vorhanden ist, zu erfassen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Umsetzung des Wassers mit Calciumcarbid[1]). Nach einem vom Verfasser für die Lederindustrie ausgearbeiteten Verfahren wird die gewogene, genügend zerkleinerte Lederprobe bei einer bestimmten, einstellbaren Temperatur mit Calciumcarbid in Berührung gebracht und das sich entwickelnde Acetylen über Quecksilber aufgefangen. 1 *ccm* Gas unter Normalbedingungen entspricht 0,0016 *g* Wasser. Die Kinetik der Reaktion wird erörtert und die Korrektur für die stets im Calciumcarbid eingeschlossenen C_2H_2-Spuren ermittelt. Der Verfasser beschreibt sodann eine Anzahl von Vorversuchen, die er mit im Leder vorkommenden, krystallwasserhaltigen Stoffen ausgeführt hat. Bei einer Gegenüberstellung der verschiedenen Verfahren ergab sich, daß bei Lederproben, die mehrere Tage im Trockenschrank bei 100° getrocknet wurden, die größten Gewichtsverluste auftraten — eine Gewichtskonstanz wurde aber, besonders bei gefettetem Leder nicht erreicht. Die Werte des Calciumcarbidverfahrens lagen meist bei denen des Trockenverfahrens im Exsiccator über Schwefelsäure, wobei der Trockenprozeß selbst einen Monat dauert. Die Reaktionstemperatur des Calciumcarbid-Verfahren betrug zwischen 61 und 133°C. Eine Temperaturerhöhung beschleunigte zwar die Gasentwicklung, hatte aber auf die Ergebnisse keinen Einfluß. Eine Ausnahme hiervon machte sumachgegerbtes Leder.

Ein Beitrag zur Bestimmung der Fettsubstanz und des Feuchtigkeitsgehalts im Leder stammt von B. Avenati-Bassi[2]). Als Fettextraktionsmittel verwendet der Verfasser Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Bei Anwendung des letzteren lagen die Resultate etwas höher, doch betrug die Differenz unter 0,2%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und zur vollständigen Entfernung der Rückstand 5 Stunden bei 100° C getrocknet. Dabei ergab sich, daß nach vollständiger Verflüchtigung des Lösungsmittels das Gewicht des Rückstandes infolge Oxydation steigt, um sodann bis zur Gewichtskonstanz zu fallen. Das trockene Fett wurde in Aceton gelöst und zur Bestimmung eingeschlossener Nichtfettsubstanz mit Wasser gewaschen. — Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes wurde in entfetteten und nicht entfetteten Proben ausgeführt, und zwar bei Temperaturen von 103, 108 und 113°C. Da durch die Extraktion auch etwas Wasser mit entfernt wurde, so lagen die Resultate beim nicht entfetteten Leder etwas höher als beim entfetteten. Petroläther nimmt etwas mehr Wasser auf als Tetrachlorkohlenstoff.

Die Bestimmung der Fettsubstanz in den für die Gerberei verwendeten Produkten und in den gegerbten Produkten beschreibt St. Camilla[3]). Es handelt sich hier um eine volumetrische

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 22 (1930). — [2]) Boll. R. Staz. Industria Pelli **9**, 20 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2258 (1931). — [3]) Boll. R. Staz. Industria Pelli **9**, 236 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 2258 (1931).

Methode, die nach folgenden Angaben ausgeführt wird: Die nötigenfalls mit gebranntem Kalk entwässerte Substanz bringt man in einen graduierten Kolben (Butyrometer von Marchand), versetzt sie mit 10 *ccm* Äther und läßt sie 15—20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Zugabe von 10 *ccm* 95%igem Alkohol und 10 *ccm* destilliertem Wasser, die 2 Tropfen einer 2 n-Sodalösung enthalten, kann die abgeschiedene Fettsubstanz abgelesen werden. Der Verfasser gibt sodann noch einige Modifikationen der Methode bekannt, die je nach der Art des zu prüfenden Gerbstoffes, bezw. Leders Anwendung finden.

Mit dem Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen befaßt sich K. Klanfer[1]). Die Feststellung, welche Gerbungsart d. h. welcher mineralische Gerbstoff bei einem Leder Anwendung gefunden hat, ist in ledertechnischer und warenkundlicher Hinsicht oft von großem Interesse. Die in Betracht kommenden mineralischen Gerbstoffe sind vor allem Chrom- und Aluminiumsalze, während die Eisensalze z. Zt. eine untergeordnete Rolle spielen. Da zum makrochemischen Nachweis verhältnismäßig größere Mengen des zu untersuchenden Materials notwendig sind, was besonders bei Fertigfabrikaten z. B. bei einem Schuh nicht ohne wesentliche Beschädigung des Warenmusters entnommen werden kann, so hat der Verfasser eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, die es gestattet, die Untersuchung auf mineralische Gerbstoffe rasch und mit so kleinen Mengen durchzuführen, daß eine Entnahme am Fertigprodukt kaum wahrnehmbar ist. Klanfer hat den Nachweis wie folgt beschrieben: 1. Chrom. Der Nachweis von Chrom erfolgt nach Überführung in Chromat mittels der Diphenylcarbazid-Reaktion[2]). Von dem zu untersuchenden Material wird mit einem Rasiermesser eine ganz kleine Ledermenge (bei Schuhen und dergleichen zweckmäßig von der Innenseite) entnommen. Der Nachweis kann eindeutig mit Bruchteilen eines Milligramms durchgeführt werden, da die Reaktion äußerst intensiv ist. Das etwa stecknadelkopfgroße Lederstückchen wird in einem Mikroporzellantiegel verascht und sodann mit einem hirsekorngroßen Häufchen Natriumsuperoxyd versetzt und geschmolzen; hierbei erfolgt Oxydation des vorhandenen Chroms zu Chromat. Nach dem Erkalten wird die Schmelze im Tiegel in einigen Tropfen Schwefelsäure (1:5) gelöst, dann fügt man 1—2 Tropfen alkoholische Diphenylcarbazidlösung (etwa 2%ig) zu. Bei Gegenwart von Chrom entsteht eine intensive Violettfärbung. Da Quecksilber und Molybdat mit diesem Reagens zwar auch reagieren, aber in mineralgegerbtem Leder kaum vorkommen, so dürfte die angegebene Reaktion für die Zwecke der Lederuntersuchung spezifisch sein. Nach F. Feigl und P. Krumholz[3]) lassen sich die bei Anwesenheit von Quecksilber und Molybdat auftretenden Störungen beseitigen. Um jeglichen Irrtum auszuschalten empfiehlt der Verfasser die Proben bei Fertigfabrikaten möglichst von der Innenseite zu entnehmen, da Lederdeckfarben und Appreturen mitunter Chrom enthalten. 2. Eisen

[1]) Mikrochemie 9, 34 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. 45, 96 (1930). — [3]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 80 (1929).

Der Nachweis von Eisen erfolgt mittels der bekannten Rhodanreaktion nach Überführung des Eisens in lösliches Ferrisalz. Ein kleines Lederstückchen (etwa 1 *mg*) wird, wie unter 1 beschrieben, verascht; die Asche wird mit 1 Tropfen Salpetersäure eingedampft, nochmals geglüht und dann mit einem Kryställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit 1 Tropfen Kaliumrhodanidlösung versetzt. Die Gegenwart von Eisen wird durch die Rotfärbung von $Fe(CNS)_3$ angezeigt. 3. Aluminium. Der Nachweis von Aluminium kann entweder durch die Bildung des Aluminiumalizarinlackes (A) oder durch die Fluorescenzreaktion mit Morin (B) erfolgen[1]). Ein kleines Probestückchen des zu untersuchenden Leders wird, wie unter 1 angegeben, verascht; die Asche wird mit einem Kryställchen Kaliumbisulfat aufgeschlossen; die Schmelze wird in einigen Tropfen heißen Wassers gelöst; in der Lösung wird auf Aluminium geprüft. A. Mit Alizarin. Auf mit Kaliumferrocyanidlösung imprägniertes und getrocknetes Filtrierpapier wird 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung gebracht. Etwa gleichzeitig anwesendes Eisen oder Chrom wird zurückgehalten, während das Aluminium capillar weiterwandert und sich in einer konzentrischen Kreiszone ansammelt. Es wird nun 1 Tropfen gesättigter alkoholischer Alizarinlösung dazugebracht und das Papier über eine Flasche mit Ammoniak gehalten, wobei Violettfärbung infolge der Bildung von Ammoniumalizarinat eintritt. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Aluminium ist die erdbeerrote Farbe des gebildeten Aluminium-Alizarinats auch neben dem Ammoniumalizarinat zu erkennen. Erwärmt man das Filtrierpapier (kurzes Halten über eine Flamme oder in einen Trockenschrank), so zersetzt sich durch Verflüchtigung des Ammoniaks das violette Ammoniumalizarinat und die Farbe des erdbeerroten Aluminiumlackes tritt deutlich hervor. B. Mit Morin. 1 Tropfen der aufgelösten Schmelze wird im Spitzröhrchen mit 2 Tropfen einer warmen, etwa 2 n-Natronlauge versetzt und zentrifugiert; die klare Lösung wird mit einigen Tropfen etwa 2 n-Essigsäure angesäuert und mit 1 Tropfen einer gesättigten Lösung von Morin in Methylalkohol versetzt. Die Anwesenheit von Aluminium ist am Auftreten einer grünen Fluorescenz zu erkennen, welche von einem neutralen, kolloidgelösten Aluminiumsalz des Morins herrührt.

Die Bestimmung starker Säuren in vegetabilisch gegerbtem Leder beschreibt R. F. Innes[2]). Der Verfasser konnte die von Kubelka und Wollmaker aufgestellte Regel und die Bedeutung des sogenannten „Anfangs-p_H-Wertes" der unveränderten Lösung vollauf bestätigen. Nähere Angaben finden sich im folgenden Referat.

Eine Arbeit über die Bestimmung der freien Schwefelsäure in mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder nach fast siebenjähriger Lagerung stammt von L. Pollak[3]). Die Bestimmung

---

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **7**, 195 (1868); **60**, 9 (1921); **76**, 440 (1929). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **15**, 303 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2276 (1932). — [3]) Gerber **56**, 137, 150 (1930).

der freien Schwefelsäure im Leder gehört mit zu den wichtigsten analytischen Bestimmungen der Lederindustrie. Der Verfasser gibt zunächst eine Übersicht über die Verfahren zur Bestimmung von Säure im Leder. Alle diese Methoden geben jedoch keine einwandfreien Resultate, sobald es sich um synthetisch gegerbtes Leder handelt. Selbst die Methode H. R. Procter-Searle[1]), die von verschiedenen Verbänden und Behörden als offiziell anerkannt ist, gibt in diesem Fall keine brauchbaren Werte. — Einen großen Fortschritt bedeutete die von S. Kohn und E. Crede[2]) ausgearbeitete Methode, in welcher zum erstenmal der p_H-Wert zur Beurteilung mit herangezogen wurde. Auch R. F. Innes[3]) hat in seiner „Physikalischen Methode" diesen neuen Weg beschritten und weiter ausgebaut. Obwohl auch diese Methode bei synthetisch gegerbtem Leder keine einwandfreien Resultate gibt, so hat sie L. Pollak doch näher beschrieben, da sie ohne Zweifel neue Gesichtspunkte für die Bestimmung der Säure im Leder eröffnet hat. Innes geht von der Annahme aus, daß sich starke und schwache Säuren bei Verdünnung verschieden verhalten. Zeigt z. B. eine starke 0,01 n-Mineralsäure den p_H-Wert 2,0, so steigt dieser bei 10facher Verdünnung auf 3,0, und nach nochmaliger 10facher Verdünnung auf 4,0. Die Zunahme des p_H-Werts beträgt demnach jedesmal 1,0. Ganz anders verhält sich dagegen eine schwache organische Säure, die nur teilweise dissoziiert ist. Die Zunahme des p_H-Werts bei 10facher Verdünnung beträgt hier höchstens 0,6. Diesen Unterschied der p_H-Werte bezeichnet Innes mit „Difference Figure", bezw. „Differenzzahl". Für die Mehrzahl der verwendeten organischen Säuren, deren Dissoziationskonstante K zwischen 10^{-4} und 10^{-5} liegt, steigt diese Differenzzahl etwas über 0,5 und kann in manchen Fällen 0,6 erreichen; d. h. eine Differenzzahl von 0,5 und weniger würde Borsäure oder gepufferte schwache Säuren anzeigen, während ein Wert von 0,7 und mehr auf die Gegenwart starker Säuren, selbst in kleinen Mengen hinweisen würde. Der Wert 0,6 kann entweder eine schwache Säure oder Spuren einer starken, aber gut gepufferten Säure bedeuten. In der Folge beschreibt nun L. Pollak die Methode von W. R. Atkin und F. C. Thompson[4]), die wohl den Säuregehalt eines Leders am besten darstellt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß neben der freien Schwefelsäure auch andere Säuren wie z. B. die Oxalsäure bei längerem Lagern einen schädigenden Einfluß auf das Leder ausüben. Aus diesem Grunde war es notwendig, nicht nur die freie Schwefelsäure zu bestimmen, sondern auch sämtliche anderen freien Säuren. Atkin und Thompson haben diese Aufgabe dadurch gelöst, daß sie ihre, für die colorimetrische p_H-Messung ausgearbeitete Verdünnungsmethode auf das Leder übertrugen und dadurch einen neuen Begriff „Acid Figure", d. h. Säuregrad" des Leders einführten. In der oben erwähnten Arbeit hatten Atkin und Thompson gefunden, daß man bei colorimetrischen p_H-Messungen an Stelle der gefärbten ursprünglichen Lösung, die 2-, 4-, 8- und 16fach verdünnten, nur noch schwach gefärbten Lösungen ver-

[1]) Leather Trades Rev. **34**, 19 (1901); Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 287 (1901). — [2]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **18**, 189 (1923). — [3]) s. S. 457. — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **13**, 297 u. 300 (1929).

wenden kann. Um von den so gefundenen Werten auf den p_H-Wert der ursprünglichen Lösung zu gelangen, trägt man die p_H-Werte auf der Ordinate, die dekadischen Logarithmen der Verdünnungen auf der Abzisse auf. Die in einer Geraden liegenden Werte extrapoliert man nun auf den Logarithmus der Verdünnung 0, d. h. auf die ursprüngliche Konzentration, was graphisch durch Verlängerung der Geraden bis zu ihrem Schnittpunkt mit der Ordinate im Nullpunkt geschieht, und liest dort den p_H-Wert ab. Überträgt man diesen Vorgang auf das Leder, so wird im Gegensatz zu den bisherigen Methoden der Säuregrad als p_H-Wert des Leders ausgedrückt, und nicht wie bisher als p_H-Wert des wäßrigen Auszuges festgestellt. Zur Auslaugung des Leders verwenden Atkin und Thompson 0,1 n-Kaliumchloridlösungen, die sich zur elektrometrischen Messung besser eignen als Natriumchloridlösungen. Die Analysenvorschrift lautet: Man wägt 1, 2 und 4 *g*, bezw. 1, 3 und 9 *g* des zu untersuchenden Leders ab, dessen Wassergehalt bekannt sein muß, und beläßt die drei Einwagen 24 Stunden lang unter öfterem Schütteln in Berührung mit 100 *ccm* 0,1 n-KCl-Lösung. Hierauf filtriert man ab und bestimmt die p_H-Werte entweder elektrometrisch oder colorimetrisch. Angenommen, das Leder hat 14% Feuchtigkeit, so enthält 1 *g* 0,14 *g* oder 0,14 *ccm* Wasser. Wird 1 *g* Leder mit 100 *ccm* 0,1 n-KCl-Lösung behandelt, so ist das Leder mit 100,14 *ccm* Flüssigkeit in Berührung, d. h. die im Leder ursprünglich vorhandene Wassermenge wurde 100,14:0,14 = 716fach vergrößert, bezw. verdünnt. Diese Zahl bedeutet demnach die Verdünnung; ihr dekadischer Logarithmus beträgt 2,86. Bei 2 *g* Einwage: 100,28:0,28 = 358, der Logarithmus 2,56 usw. Trägt man die Logarithmen der Verdünnungen auf der Abzisse, die zugehörigen p_H-Werte auf der Ordinate auf und verlängert die sich ergebende Gerade (abgesehen von kleinen Schwankungen in den p_H-Werten), bis sie die Nullpunktordinate schneidet, so kann man den p_H-Wert bei Verdünnung 0 ablesen, somit den im Leder wirklich vorhandenen „Säuregrad" die „Acid-Figure". Je kleiner dieser in p_H ausgedrückte Wert ausfällt, desto höher ist der „Säuregrad" des Leders. Als vorläufige Grenze für den „Säuregrad" wurde $p_H = 2{,}5$ angenommen, d. h. Leder, deren „Säuregrad" höher als $p_H = 2{,}5$ liegt, müssen als gut bezeichnet werden. Da der Einführung synthetischer Gerbstoffe großes Mißtrauen entgegengebracht wurde, da man annahm, daß durch diese Erzeugnisse Schwefelsäure in das Leder gelangt, oder solche beim Lagern des Leders sich abspaltet, so hat Pollak eine Anzahl Lederproben, welche vor 7 Jahren in verschiedenen Betrieben unter Mitverwendung synthetischer Gerbstoffe gegerbt wurden, mit Hilfe der oben besprochenen Methoden untersucht. Aus ausführlich zusammengestellten Tabellen, graphischen Darstellungen usw. ist ersichtlich, daß synthetische Gerbstoffe das Leder in keiner Weise schädigen, daß es mehrere Jahre unverändert bleibt und sich somit nicht von Leder rein pflanzlicher Gerbung unterscheidet. Selbst die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Proben wurden in keiner Weise beeinflußt, wie die gefundenen Werte für Reißfestigkeit und Dehnung zeigten. Die Gegenwart synthetischer Gerbstoffe konnte

nach dem Lauffmannschen Verfahren unter Zuhilfenahme der Quarzlampe sichergestellt werden.

Eingehende Studien über freie Säuren bei der Analyse von pflanzlichem Leder haben V. Kubelka, R. Wollmarker und K. Ziegler[1]) ausgeführt. Das pflanzlich gegerbte Leder ist, trotzdem seine Gerbung in saurer Lösung vor sich geht, wenig widerstandsfähig gegen Einwirkung von Säuren. Insbesondere ist es die Schwefelsäure, die die Dauerhaftigkeit eines Leders stark beeinflussen kann. Wie Versuche gezeigt haben, sind es vor allem die beim Gerbprozeß im Leder zurückbleibenden Säurereste, die die schädigende Wirkung hervorrufen. Wenn die bei der Erzeugung verwendete Säure jedoch durch weitere Operationen neutralisiert und unschädlich gemacht wird, kann das Fertigleder die besten Eigenschaften haben. Dafür spricht auch die unbestreitbare Tatsache, daß manche nach sogenannten alten Grubenverfahren gegerbten und als besonders fest und dauerhaft gerühmten Sohlenlederarten (z. B. das Rheinleder, Pfundleder usw.) unter Verwendung von starken Säuren, sogar der Schwefelsäure erzeugt werden. Aus diesem Grund ist es von ausschlaggebender Bedeutung, die wirkliche Anwesenheit von freier Säure im fertigen Leder nachzuweisen, während die Feststellung, ob bei der Erzeugung in der Lederfabrik Schwefelsäure zur Verwendung gelangte, eine untergeordnete Rolle spielt. Da jedoch für den Nachweis, sowie für die quantitative Bestimmung der freien Schwefelsäure im fertigen Leder bis heute noch keine einwandfreie Methode vorliegt, so haben es sich die Verfasser zur Aufgabe gemacht, dieses Problem zu lösen. Den wichtigsten Behelf dazu lieferten die Vorschläge von Innes, sowie von Atkin und Thompson. Ehe man nun eine quantitative Analyse der etwa vorhandenen starken Säuren, insbesondere der Schwefelsäure ausführt, ist es angebracht, eine qualitative Prüfung vorzunehmen. Dies hat den Vorteil, daß, wenn die qualitative Prüfung negativ ausfällt, jede weitere Untersuchung unnötig ist. Die Verfasser haben nun das von Innes[2]) ausgearbeitete Verfahren besonders in zwei Punkten wesentlich verbessert und damit eine Möglichkeit zur einwandfreien qualitativen Prüfung des Leders auf starke Säuren geschaffen. Die erste von den Verfassern vorgeschlagene Änderung, bezw. Verbesserung beruht in der Art, wie das Leder extrahiert wird. Während Innes das Leder durch Übergießen von 1 *g* zerkleinerten Leders mit 50 *ccm* Wasser unter zeitweisem Umschütteln extrahiert, verwenden die Verfasser einen geeigneten Extraktionsapparat, der es ermöglicht, kontinuierlich zu extrahieren. Die Temperatur soll 40° C betragen. Diese Neuerung bewirkt eine vollkommenere Herauslösung der im Leder enthaltenen Säuren. Die zweite Abänderung der ursprünglichen Vorschrift besteht in der Auswertung der erhaltenen Zahlen. Die Originalvorschrift Innes zieht zur Beurteilung, ob starke Säuren anwesend oder nicht, nur die sogenannte Differenzzahl, d. i. den Unterschied zwischen dem p_H-Wert der ursprünglichen und dem der 10fach verdünnten Lösung heran. Auf Grund zahlreicher Versuche (Beleganalysen im Original) schlagen die

[1]) Collegium 1931, S. 96, 544, 550, 876. — [2]) s. S. 457.

Verfasser vor, zu der Beurteilung der Resultate auch die Größe der p_H-Werte der ursprünglichen Lösung heranzuziehen, und zwar in dem Sinn, daß die Anwesenheit von starker Säure im Leder nur dann angenommen wird, wenn bei der Differenzzahl über 0,7 der p_H-Wert der ursprünglichen Lösung niedriger als 3 ist. Ferner weisen die Verfasser noch darauf hin, daß neben diesen zahlenmäßigen Kriterien immer noch das Aussehen des Lederextraktes berücksichtigt werden soll. Leder, welche größere Mengen Säuren unter Zerstörung ihrer Ledersubstanz neutralisiert haben, verraten sich in den meisten Fällen dadurch, daß ihre Extrakte nicht klar sondern trüb sind. Dies ist besonders dort von Wichtigkeit, wo es sich um Leder handelt, welche mit einem Gehalt an starken Säuren längere Zeit gelagert haben. Die abgeänderte Innessche Vorschrift lautet: 20 *g* Leder werden im kontinuierlichen Kaltextraktionsapparat mit destilliertem Wasser von 40° C zuerst über Nacht stehen gelassen und dann zu 1 *l* ausgezogen. Von diesem Auszug verwendet man einen Teil (der andere Teil kann für andere Bestimmungen benutzt werden) zur elektrometrischen p_H-Messung, wozu die Verfasser eine verschiebbare Elektrode[1]) verwenden. Alsdann verdünnt man diesen Auszug mit destilliertem, kohlensäurefreien Wasser 10fach und bestimmt den p_H-Wert der verdünnten Lösung abermals. Auf Grund von Berechnungen von Innes, sowie von vielen Messungen an Ledermustern bekannter Herkunft, läßt sich folgendes Kriterium ableiten: Ist der p_H-Wert des ursprünglichen Lederauszuges niedriger als 3 und die Differenz zwischen demselben und dem p_H-Wert der 10fach verdünnten Lösung höher als 0,7, dann ist dies ein Beweis dafür, daß in dem Leder starke Säuren im freien Zustand anwesend sind. Allerdings kann es vorkommen, daß die p_H-Bestimmung keinen eindeutigen Schluß über die Acidität erlaubt. Z. B. wenn die Differenz größer als 0,7, der p_H-Wert der ursprünglichen Lösung jedoch höher als 3 ist usw.; oder wenn die Differenz z. B. 0,6, der ursprüngliche p_H-Wert aber niedriger als 3 ist. Solche Resultate weisen auf starke organische Säuren oder künstliche Gerbstoffe hin (siehe das vorhergehende Referat). Die Verfasser verweisen noch kurz auf die gravimetrische Methode von Innes und machen darauf aufmerksam, daß diese Methode keine einwandfreien Resultate gibt, da durch die Extraktion aus dem Leder gerbstoffartige Substanzen in den Extrakt gehen, die ebenfalls mit Bariumchlorid gefällt werden und ein Auswaschen des Niederschlags erschweren und manchmal sogar sein Durchgehen durch das Filter verursachen.

Die Verfasser beschäftigen sich im folgenden Teil ihrer Arbeit mit der quantitativen Bestimmung der Säure im Leder und haben zu diesem Zweck die Methoden von Balland-Maljean[2]), F. Jean[3]), H. R. Procter und Searle[4]), B. Kohnstein[5]), G. Rehbein[6]), J. Paessler[7]),

[1]) Collegium 1926, S. 266. — [2]) Chem. Ztg. Chem. Rep. **18**, 312 (1894); vergl. diese Ztschrft. **57**, 52 (1918). — [3]) Chem. Ztg. Chem. Rep. **19**, 26 (1895). — [4]) Collegium 1901, S. 65. — [5]) Collegium 1911, S. 314. — [6]) Collegium 1913, S. 300. — [7]) Collegium 1914, S. 116; vergl. diese Ztschrft. **56**, 159 (1917).

C. Immerheiser[1]), A. W. Thomas[2]), C. van der Hoeven[3]), F. Innes[4]), J. von Schroeder[5]), W. R. Atkin und F. C. Thompson[6]) einer Nachprüfung unterzogen. Das Ergebnis dieser Arbeit ist, daß die Methode von Ballaud-Maljean und Procter-Searle die relativ besten Resultate ergeben, daß jedoch allen diesen Methoden mehr oder weniger große Mängel anhaften, die eine Auswertung der Resultate nur in qualitativer Hinsicht gestattet. Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtsäure oder der Schwefelsäure sind dieselben nicht geeignet. Da jedoch nach heutiger Ansicht die Anwesenheit jeder starken Säure in freiem Zustand für die Dauerhaftigkeit des Leders schädlich ist, so dürfte nach Ansicht der Verfasser der qualitative Befund, welcher nach oben beschriebener Methode gemacht werden kann, für die Zwecke der Lederindustrie genügen. Die Verfasser kommen nun auf die Methode Atkin-Thompson (siehe das vorhergehende Referat) zu sprechen und machen darauf aufmerksam, daß bei der praktischen Durchführung derselben sich manchmal Schwierigkeiten ergeben, die darin zu suchen sind, daß die, durch die Messung des p_H-Wertes der drei verschieden verdünnten Auszüge desselben Leders erhaltenen Werte nach deren Eintragen in das Diagramm drei Punkte ergeben, welche nicht auf einer Geraden liegen. Da man die Gerade nur approximativ durch die drei gegebenen Punkte legen kann, so wird die Genauigkeit stark beeinträchtigt. Die Verfasser haben nun die graphische Berechnung der Aciditätszahl exakter ausgeführt und haben zu diesem Zweck folgende Konstruktion angewendet, welche oft bei der graphischen Berechnung der logarithmischen Bilder der Adsorptionsisothermen verwendet wird. Man verbindet die drei Punkte so, daß je zwei davon eine gerade Linie bestimmen, wobei der mittlere Punkt den beiden Geraden gemeinsam ist (siehe Abb. 62, Linie A_1 und A_2). Die so erhaltenen Geraden werden bis zur Ordinate verlängert und die Winkel, welche sie mit derselben bilden, aufgezeichnet (α_1 und α_2). Nun addiert man diese zwei Winkel graphisch und erhält durch Zweiteilung den mittleren Winkel α, welchen die resultierende Gerade mit der Ordinate bilden wird (im Diagramm links oben). Unter diesen Mittelwinkel führt man eine Hilfsgerade (A_0) und bestimmt den mittleren Wert der Abstände der drei gefundenen Punkte dieser Geraden (Durchziehen von Senkrechten und graphische Dreiteilung $\frac{x_1+x_2+x_3}{3}=x$,

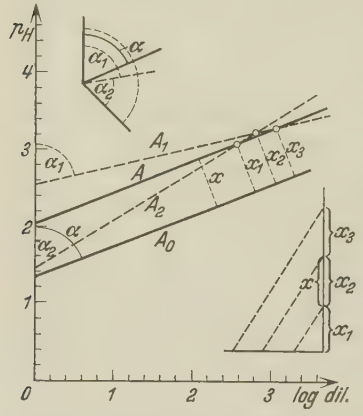


Abb. 62.

[1]) Collegium 1918, S. 293. — [2]) Collegium 1921, S. 211. — [3]) Collegium 1922, S. 282; vergl. diese Ztschrft. **78**, 297 (1929). — [4]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **12**, 256 (1928). — [5]) Collegium 1929, S. 520. — [6]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **13**, 300 (1929).

siehe Diagramm rechts unten). In dem so erhaltenen Mittelabstand (x) zieht man jetzt eine Geradeparallel zu dieser Hilfsgeraden und erhält so die definitive Resultante (A). Dort, wo diese Resultante (A) die Ordinate schneidet, liegt der Punkt, dessen Entfernung vom Mittelpunkt die Aciditätszahl genau angibt.

Die Verfasser führten nun vergleichende Versuche mit der Methode Atkin-Thompson und der Methode Innes aus. Die sich ergebenden Resultate zeigten, daß sich das Kriterium von Atkin-Thompson (Aciditätszahl = 2,5) als zu niedrig erwies, d. h. ein Leder, welchem 0,75% Schwefelsäure zugesetzt wurde, müßte für säurefrei erklärt werden, während die modifizierte Methode Innes schon deutlich Säure anzeigt. Ebenso würde die Anwesenheit von 1% Oxalsäure, die nach neueren Anschauungen ebenfalls zu den starken anorganischen Säuren zu rechnen ist, eine Aciditätszahl ergeben, die über 2,5 liegt und wonach man auch auf vollkommene Abwesenheit einer schädlichen Säuremenge schließen müßte. Aus diesem Grund schlagen die Verfasser vor, die kritische Grenze von 2,5 auf 3,0 heraufzusetzen. Ferner kommen die Verfasser auf Grund ihrer Versuche zu der Ansicht, daß für den praktischen Bedarf eines Lederlaboratoriums die modifizierte Methode Innes der Methode Atkin-Thompson vorzuziehen ist, vor allem wegen ihrer einfachen und raschen Ausführbarkeit. Im übrigen führen beide Methoden qualitativ zu vollkommen gleichen Urteilen, sofern wirklich starke anorganische Säuren vorliegen, während organische Säuren (Ameisensäure, Milchsäure, Essigsäure) bis zu einer Menge von 1% bei beiden Methoden ein negatives Resultat ergeben.

Im letzten Abschnitt ihrer Arbeit behandeln die Verfasser die Rolle der Feuchtigkeit des Leders bei der analytischen Bestimmung des Aciditätsgrades. Die Annahme, daß die in einem Leder enthaltene schädliche Säure in freiem Zustand in dem Wasser, welches die Feuchtigkeit des Leders bildet, gelöst sei und ein Austrocknen des Leders demnach eine Erhöhung der Säurekonzentration zur Folge habe, ist nicht ganz zutreffend. In diesem Fall müßte nämlich sämtliches Wasser im capillaren Zustand im Leder vorhanden sein. Dies trifft jedoch nicht zu, da die Lederfaser eine gewisse Quellungsfähigkeit besitzt und aus diesem Grund das Wasser auch auf dem sogenannten molekularen Weg bindet. Auf denjenigen Teil des im Leder enthaltenen Wassers, welcher nicht capillar, sondern molekular von der Fasersubstanz gebunden ist, wirkt dann ein Säurezusatz ganz anders ein; die Verhältnisse bei der Wasserverdunstung muß man sich dann viel komplizierter vorstellen, als es bei der früheren Annahme der „freien Säurelösung im Leder" der Fall war. Die Verfasser haben nun einige Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluß der Änderung des Wassergehaltes von säurehaltigem Leder auf den Aciditätsgrad desselben zu ermitteln. Die sich dabei ergebenden Möglichkeiten sind folgende:

1. Das Leder enthält eine nichtflüchtige Säure, sodaß man bei der Austrocknung eine Konzentrierung voraussetzen kann.

2. Die im Leder enthaltene Säure ist flüchtig, sodaß beim Trocknen nicht nur das Wasser, sondern auch die Säure verdunstet.

Die Resultate der Versuche zu 1 ergaben, daß der größte Teil der dem Leder zugesetzten Schwefelsäure bereits nach 5 Wochen von der Ledersubstanz verbraucht wird, und zwar so vollkommen, daß er sich an der Bildung der durch elektrometrische Methode auffindbaren Acidität nicht beteiligt. Es konnte nur eine ganz geringe Acidität ermittelt werden, die auf ganz geringe Spuren von freier Schwefelsäure schließen läßt — die sich dann allerdings beim Austrocknen des Leders konzentriert. Hieraus ergibt sich, daß ein Leder, dessen Auszüge keine erhöhte Acidität aufweist, noch nicht als einwandfrei zu bezeichnen ist, wenn auch dieses Leder von starker Säure nicht beschädigt ist. Dies gilt sowohl für die elektrometrische als auch für alle anderen Methoden. Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß der Analytiker, welcher bei der Lederuntersuchung auch die geringste Spur von Schwefelsäure findet, bei der Beurteilung voraussetzen muß, daß diese Spur ein Überrest von bedeutend größeren Säuremengen ist, welche in dem Leder neutralisiert wurden, wobei möglicherweise schon eine Beschädigung der Lederfaser stattgefunden hat.

Bei den Versuchen zu 2 ergibt sich folgendes Bild. Ein mit Salzsäure angesäuertes Leder ändert nach 5 wöchigem Lagern die Acidität praktisch nicht. Die Feuchtigkeit bleibt auch die gleiche. Auch ein 24stündiges Trocknen bei 100° C und ein 4stündiges Trocknen bei 130° C ändert die Acidität nicht. Dieses Verhalten ist nur dadurch erklärlich, daß die Ledersubstanz die Salzsäure bindet, und zwar so fest, daß auch im Falle einer vollkommenen Austrocknung (Verdunstung) des Wassers die gesamte, ursprünglich vorhandene Salzsäuremenge von der Ledersubstanz zurückgehalten wird. Anders verhält es sich bei Leder, welches mit Ameisensäure oder Essigsäure angesäuert ist. Hier zeigt sich schon bei 24stündigem Trocknen bei 100° C eine stärkere Verringerung der Acidität, während bei 4stündigem Trocknen bei 130° C dieses Leder einen großen Teil seiner Acidität verliert. Bei mit Ameisensäure behandeltem Leder ist dies noch offensichtlicher als bei Leder, welches mit Essigsäure angesäuert wurde. Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Ameisensäure einen niedrigeren Siedepunkt als Essigsäure, bezw. deren Mischung mit Wasser besitzt.

Zusammenfassend kann nun gesagt werden, daß das die Säurebestimmung im Leder in letzter Zeit, insbesondere durch die grundlegenden Arbeiten von Innes sowie von Atkin und Thompson und nicht zuletzt durch die Ausführungen der Arbeit von Kubelka, Wollmarker und Ziegler bedeutende Fortschritte gemacht hat, daß aber die restlose Klärung des Problems noch weitere Studien erforderlich macht.

F. Neumüller.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Namen- und Sachverzeichnis

zum 95. Band.

Namenverzeichnis.

Abbiate, R. siehe Agostini, P.

Adams, E. T. siehe Fiske, C. H.

Adkins, H. Hochdruckapparatur zur Durchführung von Reaktionen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und höherem Druck 272.

Adkins, L. R. siehe Rogers, St. M.

Agostini, P. und Abbiate, R. Nachweis der Erdalkalimetalle nebeneinander 205.

Agte, C. Verwendbarkeit des Hartmetalls Widia für chemische Zwecke 434.

Alber, H. und Benedicks, C. Mineralmikroanalyse 322.

Allen, E. T. und Crenshaw, I. L. Fällung des Zinks aus salzsauren Chloridlösungen 31. — Gewinnung von Zinkblende und Wurtzit aus einer Lösung 137.

Allen N. und Furman, N. H. Bestimmung von Fluorid 56.

Allison, F. Magneto-optische Analysenmethodik 58.

American Society for Testing Materials. Untersuchung von Zinklegierungen 68. — Analyse von weißen Leinölfarben 224.

Antila, J. siehe Paloheimo, L.

Appleman, C. O. Bestimmung der Wirksamkeit von Katalase 423.

Arnst, J. Tiegelhalter 431.

Astruc, H. und Castel, A. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 209.

Atkin, W. R. und Thompson, F. C. Bestimmung des Säuregehaltes von Leder 458, 462.

Atkins, W. R. G. Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd 3.

Auerbach, M. Luminescenzanalyse 349.

Avenati-Bassi, B. Bestimmung der Fettsubstanz und des Feuchtigkeitsgehaltes im Leder 455.

Averill, H. P. und King, C. G. Gehalt von Phytin in Sojabohnen, Hanf, Roggen und Erdnuß 220.

Avrard, P. siehe Chauvenet, E.

Backus, H. S. siehe Swift, E. H.

Bahlmann, E. F. siehe de Beaukelaer, F. L.

Bailey, H. W. Druckapparat zum Lockern festgefrorener Hähne 270.

Baker, Th. siehe Peters jun., W. A.

Bakowski, St. Anwendung von Aceton in der ebullioskopischen Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes 65.

Balderston, L. Zerkleinerungsapparat für Leder für die chemische Analyse 453.

Balz, G. Rückschlagventil 426.

Baragiola, W. J. und Huber, P. Ursache und Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.

Baroni, G. Nachweis und Bestimmung oxydierter Fettsäuren in Garnen und Kreppgeweben 367.

Barsch, H. Schüttelkolben (Kombination eines Kochkolbens mit einem Scheidetrichter) 270.

Barth, T. siehe Goldschmidt, V. M.

Barthmeyer, H. siehe Schmalfuß, H.

de Bartholomaeis, E. Neukonstruktion einer Nitrierbürette 268.

Bartlett, P. D. Jodometrische Bestimmung von Semicarbazid 355.

Barton, R. C. siehe Swift, E. H.

Basler, H. und Miegl, J. Kurzmethode zur Unterscheidung von bituminösen Stoffen 361.

Bassouls, A. siehe Juillet, A.

Bauer, O. und Deiß, E. Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen 84.

Baur, E. Reaktionen zur Unterscheidung von Oxy- und Hydrocellulose 364.

de Beaukelaer, F. L., Powell, J. R. und Bahlmann, E. F. Normenvorschriften zur Bestimmung der Viscosität und Klebfestigkeit von Leimen der National Association of Glue Manufacturers 347.
Belikowa, A. siehe Ssorokin, W.
Benedetti-Pichler, A. A. siehe Thurnwald, Hilde.
Benedicks, C. siehe Alber, H.
Bennewitz, R. siehe Müller, Erich.
Benvegnin, L. und Capt, E. Bestimmung der Milchsäure in Mosten und Weinen 208. — Nachweis von gezuckerten Weinen 211.
Berg, P. Weine für die Weinessigfabrikation 90.
Berg, P. und Schmechel, S. Bestimmung der Weinsäure im Wein 207.
Berl, E. und v. Boltenstern, W. Calorimetrische Bestimmung von Nitriergemischen 148.
Berl, E. und Kunze, W. Halbmikroverfahren zur Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten 365.
Berl, E. und Schmidt, A. Verwendung der Schüttelmaschine als Siebmaschine 427.
Berl, E. und Türck, H. Über eine neue Bestimmungsmethode von Essigsäureanhydrid 143.
Bertrand, G. Bestimmung des Schwefels im Kautschuk 300.
Bertrand, G. und Silberstein, L. Bestimmung von Schwefel und Phosphor in Pflanzenteilen 300. — Relative Wichtigkeit des Schwefels und des Phosphors bei der Pflanzenernährung 301. — Untersuchungen über den Schwefelgehalt der Ackererde und die Bindung des Schwefels an Barium 301. — Verhältnis von Schwefel zu Phosphor in der Pflanze 301.
Bertrand, G. und Mme Voronca-Spirt. Titangehalt von Pflanzen 301.
Beuschlein, W. L. Destillationsapparat aus Kupfer für chemisch-technische Laboratorien 439.
Beuschlein, W. L. und Conrad, F. H. Autoklav für Sulfitaufschlüsse 432.
Beutel, E. und Kutzelnigg, A. Ursachen und Intensität der Fluorescenz von Zinkoxyd verschiedener Darstellungsart 348.
Bevan, E. J. siehe Cross, C. F.
Beythien, A. Darstellung der Anforderungen an Essig 91.
Bijvoet, J. M. siehe Nieuwenkamp, W.
Biltz, H. und Biltz, W. Trennung des Aluminiums von Zink 5.
Biltz, W. siehe Biltz, H.
Biltz, W. und Lemke, A. Wasseraufnahme durch Aluminiumoxyd 132. — Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134, 137.
Bimm, A. Erkennung von mit Kohle entfärbtem Rotwein 213.
Binder, O. Fehlerquelle bei Schwefelbestimmungen in Kiesen 287.
Blair, G. W. S. und Schofield, R. K. Das Pachimeter als Materialprüfgerät für Ton, Erdböden, Mehl und ähnlichen Materialien 435.
Blarez. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Blass, J. siehe Macheboeuf, A.
Bleyer, B., Diemair, W. und Lix, G. Sorbit-Nachweis im Wein 212.
Blount, B. Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd 16.
Blum, W. Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd 3. — Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd, in Wasser 114; in Ammoniumchloridlösungen 115. — Wiederauflösung des Aluminiumhydroxyds im Überschuß des Fällungsmittels 117. — Verwendung von Methylrot bei der Fällung des Aluminiums mit Ammoniak 119. — Zusatz beträchtlicher Mengen von Ammoniumsalzen zu der mit Ammoniak auszufällenden Aluminiumlösung 120. — Flüchtigkeit von Aluminiumchlorid bei der Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Tonerde in der Glühhitze 121. — Glühzeit und -Temperatur des Aluminiumoxyds 128.
de Boer, H. W. und Kniphorst, L. C. E. Auftreten von Thixotropie bei Heidehonig von Calluna vulgaris und Erica tetralix 96.
de Boer, H. W. und Wertheim, E. D. Untersuchung von Honig mittels der Fieheschen Reaktion 95.
Böttger, W. Herstellung von Bleichloridlösungen für die Fällung des Fluors 227, 235.
Bogdanowa, O. siehe Ssorokin, W.
v. Boltenstern, W. siehe Berl, E.

Bonis, A. Analytische Charakterisierung des Safrans 91.
Boos, W. siehe Dittrich, K.
Booth, H. J. W. siehe Grant, J.
Booth, H. S. und Campbell, Madeline B. Bestimmung von Kohlenoxyd in Äthylen 356.
Boschenko, A. siehe Goldowski, A.
Bose, M. K. siehe Rây, P.
Botelho, J. C. Krankheiten des Portweins 213.
Bouffard, A. Ursache und Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Bougault, J. und Cattelain, E. Entfernung der Phosphat-Ionen bei der Fällung mit Ammoniak im Kationengang 286.
Boutaric, A. und Roy, Madeleine. Berechnung der Polymerisation der in Benzol oder Nitrobenzol gelösten Substanzen 265.
Boyd, T. A. siehe Mulligan, M. J.
Bradbury, R. H. siehe Smith, E. F.
Brandrup, W. Wert und Grenzen der chemischen Vitaminreaktionen bei Lebertran 93.
Brantner, H. siehe Hecht, Fr.
Brantner, H. und Hecht, Fr. Quantitative Mikrobleielektrolyse 162.
Bratton jr., A. C. und Lochte, H. L. Mikrobestimmung des Molekulargewichts 418.
Bright, H. A. siehe Redmond, J. C.
Briscoe, H. T. siehe Welcher, F. J.; Williams, P. E.
Brissaud. Bestimmung der Silberzahl der Cellulose 363.
Britton, H. Th. St. und Robinson, R. A. Herstellung von Glaselektroden aus Spezialglas 51.
Britton, H. Th. St. und Wilson, Beatrice, M. Messung der Änderung der p_H-Werte bei Zusatz von Natronlauge zu Lösungen der verschiedensten Quecksilbersalze mit der Glaselektrode 51.
Brodsky, B. und Perelmann, J. Bestimmung der Salicyl- und Benzoesäure bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren 303.
Broman, T. Nachweis der Citronensäure mittels der biologischen Farbenreaktion 86.
Brownmiller, L. T. siehe Hansen, W. C.
Brückner, H. Bestimmung von Naphthalin in Tetralin 104.
Brüning, A. und Quast, H. Toxikologischer Nachweis von Fluor 381.
Bruner, L. und Zawadzki, J. Löslichkeitsprodukt von Zinksulfid 9.
Brunschwig, R. und Jacqué, L. Untersuchung von Motortreibstoffen 363.
Bruun, J. H. siehe Hicks-Bruun, M. M.
Budlovský, C. E. Titrimetrische Bestimmung von Chlor-Ion 241.
Bunte, H. und Schneider, A. Titrimetrische Bestimmung von Naphthalin in Gas 104.
Bureau of Mines. Apparatur für Probedestillationen im Vakuum 63.
Burton, D. Bestimmung der Feuchtigkeit in vegetabilisch gegerbtem Leder 454.
Buswell, A. M. siehe Edwards, G. P.; Gallaher, W. U.; Greenfield, R. E.
Byers, W. B. Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Extraktion von Ölen und Fetten 443.

Callan, T. und Strafford, N. Prüfung von gefärbtem Leder (Hutleder) auf hautschädigende Stoffe 370.
Cameron, A. E. Extraktionsapparat für große Extraktionsmengen 340.
Camilla, St. Bestimmung der Fettsubstanz in den für die Gerberei verwendeten Produkten und in den gegerbten Produkten 455.
Campbell, Madeline B. siehe Booth, H. S.
van Campen, P. Apparat zur raschen Bestimmung des osmotischen Druckes von kolloiden Lösungen 65.
Capt, E. siehe Benvegnin, L.
Carles, P. Erkennung von mit Kohle entfärbtem Rotwein 213. — Erkennung des Kupferbruchs im Wein 216.
Mc Carley, A. F. Antimontrichloridreaktion auf Vitamine 93.
Carson siehe Shead, A. C.
Carus, M. Trennung des Eisens von Mangan 4.
Casale, L. Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Castel, A. siehe Astruc, H.

Cattelain, E. Spezifische Reaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung der Citronensäure in biologischen Flüssigkeiten 86. — Siehe auch Bougault, J.
Centnerszwer, M. und Laźniewski, M. Nachprüfung der Siedekonstanten verschiedener Lösungsmittel mit Hilfe des Präzisionsebullioskops 64.
Chalmeta, A. siehe Goris, A.
Chambard, P. Bemerkungen über die offizielle Lederanalysen-Methode 452. — Bestimmung der Feuchtigkeit in vegetabilisch gegerbtem Leder 454.
Chapman, R. P. siehe Walden, G. H.
Chataway, H. D. Bestimmung des Wassergehaltes von Honig 96.
Chauvenet, E. und Avrard, P. Bestimmung von Barium in Eisenerzen 178.
Cheesbrough, E. W. Bestimmung des wahren Siliciumgehaltes in Carborundum 102.
Cheftel, H. siehe Macheboeuf, A.
Chelle, J. L. Vorkommen von Benzoesäure in Naturweinen 208.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung des Schwefels in legierten Stählen 80. — Bestimmung des Schwefels in Gießereiroheisen und Hämatit 84.
Clarens, J. und Lacroix, J. Volumetrische Bestimmung von Magnesium in Gegenwart von freier Säure und von Alkalimetallen 198.
Clark, K. A. und Pasternack, D. S. Trennung von Bitumen aus den bituminösen Albertasanden durch heißes Wasser 361.
Clarke, B. L. und Wooten, L. A. Elektrometrische Titration von Essigsäure und Ameisensäure 89.
Clarke, S. G. Bestimmung des Schwefels in kleinen Stahlmustern 75.
Clopatt, J. A. Bestimmung der Verbrennungswärme leicht flüchtiger Substanzen 267.
Cobb siehe Gilbert, E. C.
Cochrane, J. R. und Smythe, C. A. Verwendung der Verseifungswärme zur analytischen Bestimmung von Essigsäureanhydrid 144.
Cohoe, E. R. siehe Cohoe, W. P.
Cohoe, W. P. und Cohoe, E. R. Bestimmung der Fähigkeit von substantiven Farbstoffen, auf einzelne Fasern aufzuziehen, 103.
Colin-Russ, A. Bestimmung der Feuchtigkeit und seine Anwendung bei Leder 454.
Conrad, F. H. siehe Beuschlein, W. L.
Cook, D. H. Laboratoriumskühlschrank 436.
Cook, W. A. und Ficklen, J. B. Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen 294.
Copaux, H. Bestimmung von Argon 277.
Coste, J. G. M. siehe Innes, R. F.
Courp, J. siehe Juillet, A.
Cox, G. J. und Dodds, Mary L. Reagens aus Oxalsäure, Eisessig und Ammonchlorid für die Calciumoxalatfällung 188.
Craig, D. N. Bestimmung geringer Mengen flüchtiger organischer Säuren in Schwefelsäure 88.
Crede, E. siehe Kohn, S.
Crenshaw, I. L. siehe Allen, E. T.
Cross, C. F., Bevan, E. J. und Heiberg, Th. Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen 295.
Cucuel, F. siehe Stock, A.
Cupples, H. L. Einrichtung für die Herstellung von Cyanwasserstoff-Luftgemischen bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes für toxische Untersuchungen bei konstanter Temperatur im Laboratoriumsmaßstab 429.

Danckwortt, P. W. Bedeutung der Luminescenzanalyse für die Lack- und Farbenindustrie 224.
Daniel, K. Trennung der zweiwertigen von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe 3.
Daniloff, M. Wärmeleitvermögen der gesättigten normalen primären Alkohole bis zu neun Kohlenstoffatomen 68.
David. Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren 217.
Davidsohn, J. Verseifungsverfahren bei der Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl 217.
Davies, R. J. Herstellung einer Natriumlichtquelle 348.

Dawidson, E. und v. Pilat, S. Bestimmung des Erweichungspunktes als Betriebsmethode der Paraffinbewertung 361.
Deckert, W. siehe Schwarz, L.
Defrance, E. Vermeidung von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid bei der qualitativen Analyse 281.
Degering, E. F. Konstruktion eines intensiv wirkenden Absorptionsgefäßes 421.
Deininger, J. Untersuchung von Papierstreifen mit Lösungen pharmazeutisch wichtiger Präparate nach der Capillaranalyse mit der Quarzlampe 303.
Deiß, E. siehe Bauer, O.
Delépine, M. Bestimmung von vierwertigem Iridium 54.
Denigès, G. Anwendung der Katalyse zum Nachweis einiger Ionen 168.
Diemair, W. Nachweis von Heidelbeersaft 212. — Siehe auch Bleyer, B.
Dittrich, K. und Boos, W. Siebanalysen von Holzschliff mit Untertrennung in Holzmehl und gröbere Fraktionen verschiedener Faserlängen 359.
Djatschkowski, S. I. und Issajenko, T. I. Qualitative Mikroanalyse von Anionen 285.
Dobbins, J. T. und Mebane, W. M. Fällung des Calciumoxalats bei Gegenwart von Arsenat-Ion 190.
Dodds, Mary L. siehe Cox, G. J.
Doja, M. Q. Ausbildung eines handlichen Manometers zu Laboratoriumszwecken 433.
Doran, C. A. Apparatur zur fraktionierten Destillation von organischen Flüssigkeiten 439.
Drewski, K. Titration von freier Salzsäure in Gemischen von salzsaurem Nicotin und Salzsäure 52.
Dubaquié, J. Bestimmung von Kalium und Weinsäure im Wein 206. — Nachweis von Wasserzusatz im Wein 212.
Dubský, J. V. und Okáč, A. Nachweis von Magnesium mit o, p-Dioxybenzolazo-p-Nitrobenzol 197.
Duschak, Alice D. und Sneed, M. C. Nachweis der Anionen des Filtrats der zweiten Gruppe 286.
Dyrenfurth, F. Gasanalytische Untersuchungen bei Kohlenoxydvergiftungen, beim Atmungsnachweis und die Anwendbarkeit des Stickoxyds bei der Herzanalyse auf Sauerstoff 275.

Eaton, F. C. Eichen von Gewichtssätzen 165.
Eckstein, H. Bestimmung des Magnesiums im Dolomit, Magnesit und in Erzen und Schlacken durch Fällung mit Oxychinolin und Titration des Oxinniederschlags mit Kaliumbromidbromatlösung 199.
Edgar, G. Gewichtspipette zum mehrfachen Abmessen eines gleichen Volumens 437.
Edwards, G. P. und Buswell, A. M. Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Wasser 114.
Edwards, R. S. Messung der scheinbaren Dichte und ihre Schwankungen bei Sohlleder 453.
Eegriwe, E. Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen II 323.
Ehrhart, O. siehe Hofmann, K. A.
Eibner, A. Gegenwärtiger Stand der naturwissenschaftlichen Bilderuntersuchung 221.
Eiseman, J. H., Weaver, E. R. und Smith, F. A. Prüfapparat für Herdbrenner 430.
Eisenbrand, J. Verwendung von kurzwelligem Licht für qualitative chemische Untersuchungen 349.
Ekkert, L. Farbreaktionen einiger Carbonsäuren mit Aldehyden und Schwefelsäure 87. — Reaktionen des Tropacocains 110. — Reaktion des Holocains 111. — Beitrag zur Murexidreaktion 374.
Ellis, L. M. Apparatur zur Konstanthaltung des Vakuums bei Vakuumdestillationen 63.
Ellis, R. H. Nachweis von Arsen in mit Schimmel befallenen Teilen von Tapeten 377.
Emerson, H. siehe Hart, M. C.
v. Ende, C. L. Herstellung von Bleichloridlösungen für die Fällung des Fluors 227, 235.
Enslin, O. Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme von quellbaren und porösen Stoffen und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit 427.

Erdös, J. und Groák, Béla. Zur Methodik der Chlorveraschung 327.
Erdös, J. und Sürü, J. Kolloidale Zirkonsäure als Enteiweißungsmittel 171.
Eskew, W. E. und Vilbrandt, F. C. Verwendung von Wägegläschen mit zweifacher Öffnung 431.
Espig. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Evans, R. N. Neuerung für Verbrennungsapparaturen für Elementaranalysen 430.
Evers, N. Bestimmung kleiner Calciummengen in Magnesiumsalzen 191.

Fabre, H. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Fabre, R. und Kahane, E. Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen 378.
Farber, J. E. siehe Youngburg, G. E.
Farcy, L. Zerstörung einer Glasflasche durch Akkumulatorenschwefelsäure 271.
Feddeler, W. Eine neuartige Ölbadflüssigkeit HB 429.
Feigl, F. Empfindliche Reaktion auf Kupfer 44. — Siehe auch Leitmeyer, H.
Feigl, F. und Krumholz, P. Beseitigung der Störung durch Quecksilber und Molybdat bei der Bestimmung der Chromsäure 456.
v. Fellenberg, Th. Bestimmung der Milchsäure in Mosten und Weinen 208. — Bestimmung von Kupfer in Wein 214.
v. Fellenberg, Th. und Krauze, St. Natürliches Vorkommen von Benzoesäure im Wein 308.
Ferré, L. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Ferris, S. W. Präzisions-Pipetten-Viscosimeter 343. — Siehe auch Peterkin, jr. A. G.
Ficklen, J. B. siehe Cook, W. A.; Hough, W. A.; Stratton, R. C.
Fijalkow, J. und Jampolska, M. Bestimmung einiger Lokalanaesthetika, insbesondere des Novocains und Anaesthesins 109.
Filaudeau, G. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Filossofow, A. W. Volumetrische Bestimmung von Erdalkalicarbonaten, insbesondere von Calciumcarbonat 206.
Finger, W. siehe Kurtenacker, A.
Fischer, Emil J. Trimethylborat als Lösungsmittel für die Analyse von organischen Lack- und Anstrichbestandteilen 223.
Fischer, Joseph und Peisker, H. Über die quantitative Bestimmung des Fluors. 1. Die Fällung des Fluor-Ions als Bleichlorofluorid 225.
Fischer, K. Über die Viscosität als Materialkonstante, ihre Beziehung zu anderen Materialkonstanten und eine Beschreibung der wichtigsten Viscosimeter 342.
Fish, F. H. Reinigung von (Glashahn-) Büretten 436.
Fisher, E. A. und Thomlinson, J. Bestimmung von Feuchtigkeit in Mehl und anderem fein verteilten Material 101.
Fiske, C. H. und Adams, E. T. Bestimmung des Calciums durch Titration mit Alkali 184.
Flanzy, M. siehe Sémichon, L.
Fonzes-Diacon, Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Fonzes-Diacon und Jaulmes, P. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Foster, Margaret D. Bestimmung des Fluors in Wasser mit Hilfe der Ferrirhodanidmethode 107.
François, A. Colorimetrische Strychninbestimmung in den Arzneibuchpräparaten 374.
François, M. und Seguin, L. Bestimmung der Salicylsäure und der Benzoesäure nebeneinander 303.
François, M. Th. Konstanten zur Berechnung von Gefrierpunktserniedrigungen von Fettsäuren 265.
Franke, W. Verwendung eines gewöhnlichen Glasrohres an Stelle der üblichen dünnwandigen Capillaren für Vakuumdestillationen 440.
Frederick, R. C. Nachweis von Kohlenoxyd im Blut mit Hartridges Reversions-Spektroskop 381.
Fredholm, H. Titrimetrische Bestimmung des Magnesiums mit 8-Oxychinolin 199.

Frers, J. N. Über die Fällungsbedingungen von Zinksulfid und Aluminiumoxydhydrat und über ein Verfahren zur gravimetrischen Trennung des Zinks vom Aluminium 1, 113.
Freudweiler, R. Chemische Zusammensetzung des Mutterkorns und Bestimmung der wirksamen Bestandteile 108.
Freytag, H. und Neudert, W. Einwirkung des ultravioletten Lichtes zum Nachweis des Pyridins und primärer aromatischer Amine 355.
Friedel, W. Schmelzpunktbestimmungs- und Hilfsapparat zur Erleichterung des Arbeitens mit winzigen Substanzmengen 60.
Friedrich, A. Verschließbare Absorptionsapparate 316, 319.
Friedrich, K. Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd 16.
Friedrichs, F. Entwicklung der Normungsarbeiten für Schliffe 424. — Lösen von festsitzenden Glasschliffverbindungen 425. — Manometer für Vakuumdestillationen 434. — Wirksamkeit der Schraubenkühler 436. — Herstellung von Meßflaschen 438. — Destillierapparat für Wasser mit Speisewasser-Mengenregler und Vorwärmer 438.
Fuchs, L. Verteilung des Arsens im Organismus nach perkutaner Resorption therapeutischer Dosen 375.
Fuchs, P. Ersparung der Rechnung in der Maßanalyse 445.
Fuchs, W. und Horn, O. Bestimmung der Huminsäuren und Humate in Kohlen 363.
Fudge, J. F. Vorrichtung zur kontinuierlichen Extraktion mit einem Lösungsmittel in der Kälte 340.
Führer, H. Pharmakologischer Nachweis von Giften 377.
Fujita, A. und Kodama, T. Manometrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds 172. — Manometrische Bestimmung der Katalase 173.
Furman, N. H. siehe Allen, N.

Gagarin, A. Extraktionsapparat für kleine Substanzmengen 340.
Galimberti, P. Bestimmung des Gehaltes von Metallpulvern an reinem Metall 442.
Gallaher, W. U. und Buswell, A. M. Wiederauflösung des Aluminiumhydroxyds im Überschuß des Fällungsmittels 117.
Galletti, A. C. Bestimmung der Viscosität von Ölen 347.
Gardner, H. A. und Scheifele, B. Analyse von weißen Leinölfarben 224.
Garino-Canina, E. Vorkommen von 2,3-Butylenglykol und von Acetylmethylcarbinol im Wein und Essig 210.
Gaspar y Arnal, C. T. Fällung und Bestimmung von Kalium-, Ammonium-, Amin-, Thallium-, Rubidium- und Caesium-Ionen als komplexe Calciumferrocyanide 448.
Gee, G. N. siehe Trotman, S. R.
Gehrke, A. siehe Schmalfuß, H.
Gen. Chem. & Pharm. Co. Ltd. Sudbury. Spezielle Reagenzien für Schnellbestimmungen 285.
Gericke, S. Versuche mit Filtertiegeln H B und O mit Bodenplatte aus porösem Porzellan 338.
Gerlach, W. und Schweitzer, E. Funkenspektroskopische Bestimmung des Strontiums 180, 183.
Gilbert, E. C. und Cobb. Röhrenvoltmeter für Glaselektroden 49.
Gilchrist, R. Trennung von Rhodium und Iridium und Bestimmung beider Metalle 352.
Givaudon, J. siehe Woog, P.
Glazunov, A. und Krivohlavy, J. Bestimmung des Nickels in Nickelstählen auf elektrographischem Weg 174.
Gleu, K. Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat 305. — Die maßanalytische Chloratbestimmung durch induzierte Reduktion bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator 385.
Glixelli, St. Löslichkeitsprodukt von Zinksulfid 9. — Untersuchung des Gleichgewichtes bei der Reaktion von Sulfid-Ionen und Zink-Ionen 10. — Fällungsgeschwindigkeit von Zinksulfid 17.
Goddard, A. E. siehe Masters, E.
Goebel, E. Elastometer zur Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls von Leim- und Gelatinegallerten 428.

Götze, K. Bestimmung der Silberzahl der Cellulose 363.
Goitein, E. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 212.
Goldberger, A. Untersuchung von gefärbtem Pelzwerk 103. — Siehe auch Thuau U. J.
Goldowski, A. und Boschenko, A. Phosphorverbindungen in den Sonnenblumenkernen 219.
Goldschmidt, V. M. Trennung des Strontiums von Calcium 183.
Goldschmidt, V. M., Barth, T. und Lunde, G. Hygroskopizität von γ-Aluminiumoxyd 131.
Goremykin, W. J. siehe Komarowsky, A. S.
Goris, A. und Chalmeta, A. Bestimmung der Alkaloide in Cocablättern 110.
Gosio, B. Bildung flüchtiger Arsenverbindungen durch auf arsenhaltigen Gegenständen wachsende Schimmelpilze 377.
Goudswaard, A. Bestimmung der Blausäure in mit Formalin konservierten Leichenteilen 378.
Graff, G. Erkennung von mit Kohle entfärbtem Rotwein 213.
Grandchamp. Enteisenung von Wein 217.
Grant, J. und Booth, J. H. W. Gebrauch von ultraviolettem Licht für den Nachweis von Spuren von Sulfiten 170.
Greenfield, R. E. und Buswell, A. M. Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd 3. — Wiederauflösung des Aluminiumhydroxyds im Überschuß des Fällungsmittels 117.
Groák, Béla siehe Erdös, J.
Grubitsch, H. und Skalla, N. Geräte zum Arbeiten mit wasserempfindlichen Substanzen 163.
Grünsteidl, E. Erkennung mercerisierter Baumwolle mit Hilfe des Fluorescenzmikroskops 368.
Grüntzig, W. siehe Weygand, C.
Grundmann, W. siehe Hiltner, W.
Gstirner, F. siehe Peyer, W.
Guédras, A. Bestimmung des Schwefels im Stahl durch Erhitzen im Sauerstoffstrom im elektrischen Ofen 75.
Guillot siehe Vizern.
Guthmann, W. S. siehe Lowe, E. W.
Guyot, M. Prüfungen mittels filtrierter ultravioletter Strahlen 93.
Gysinck, Th. Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Antimonelektrode zur Bestimmung des Säuregrades 287.

Haase-Aschoff, H. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211.
Haber, F. Hydratisierung von γ-Aluminiumoxyd 132.
Hackl, A. Einfluß der mechanisch-thermischen Vorbehandlung des Probekorns auf den Silberrückhalt des Goldes bei dokimastischen Bestimmungen 351.
Hagen, O. Schnellextraktionsapparat als Durchflußextraktor 340.
Hahn, Fr. L. Titrationen von Ammoniak, Pyridin, Phenol, Essigsäure, Essigsäure neben Salzsäure an der Chinhydron-Elektrode und an der Antimon-Elektrode 52. — Katalytischer Nachweis für höchstverdünnte Silberlösungen (zugleich Vorlesungsversuch) 169. — Farbnachweis für Calcium neben Strontium 188. — Über Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichselektroden 337.
Haim, G. Untersuchungen über den Harztest von Motortreibstoffen 363.
Halberstadt, S. Vergleichende Untersuchungen über die Wirksamkeit von Gaswaschflaschen verschiedener Konstruktion 423.
Halford, J. O. Identifizierung fester Stoffe, die sich in ihrem Schmelzpunkt bereits zersetzen, 65.
Hall, I. C. Verwendung der Kohlrauschschen Zuckerflaschen für Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs 428.
Hammet, L. P. siehe Walden, G. H.
Hammick, D. L. Herstellung der Chinaldinsäure 403.
Hanak, A. Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs bei der Blauschönung von Wein 217. — Apparat zur gewichtsanalytischen Kohlensäurebestimmung 420. — Präzisionsdestillierapparat 439.
Hansen, R. siehe Pfeiffer, P.
Hansen, W. C. und Brownmiller, L. T. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.

Hanuš, J., Jílek, A. und Lukas, J. Bestimmung des Palladiums mit Methylbenzoylglyoxim 393.
Hardy, V. R. siehe Smith, G. F.
Harmsma, A. siehe van Itallie, L.
Harnapp, G. O. Ausbildungsform des Capillarelektrometers 436.
Harris, D. Bestimmung verschiedener Metalle in Chromierungsbädern 292.
Hart, L. Apparatur zur Bestimmung von festen flüchtigen Substanzen wie Naphthalin, p-Dichlorbenzol und Campher, in Drogen und ähnlichen Stoffen 62.
Hart, M. C. und Emerson, H. Nachweis von α-Dihydroergosterin im Ergosterin aus Weizen 358.
Harteck, P. Praktische Winke beim Arbeiten mit Vakuumapparaten 432.
Hecht, Fr. Mineralmikroanalyse 322. — Siehe auch Brantner, H.
Hecht, Fr. und Reich-Rohrwig, W. Bestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure 153. — Mineralmikroanalyse 322.
Hecht, Fr., Reich-Rohrwig, W. und Brantner, H. Die quantitative Bestimmung des Bleis mit Pikrolonsäure 152.
Heess, W. siehe Mezger, O.
Heiberg, Th. siehe Cross, C. F.
von der Heide, C. Erkennung von mit Kohle entfärbtem Rotwein 213. — Theorie und Praxis der Blauschönung im Wein 214. — Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs bei der Blauschönung im Wein 217.
von der Heide, C. und Mändlen, H. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 212.
Heilingötter, R. Bestimmung kleiner Calciummengen neben großen Mengen Magnesium 192.
Heinrich, B. J. siehe Shead, A. C.
Helm, E. siehe Schou, S. A.
Henne, A. L. Laboratoriumsapparat zur Ozonherstellung 419.
Hershberg, E. B. siehe Huntress, E. H.
Herzfeld, E. Nephelometrische und tyndallmetrische Methode 349.
Hetterich, H. Gegenwärtiger Stand der naturwissenschaftlichen Bilderuntersuchung 221.
v. Hevesy, G. Bestimmung von Mineralien, Legierungen usw. durch Röntgenstrahlen 348.
Hey, F. siehe Kurtenacker, A.
Hibbard, F. L. Vorrichtung zur kontinuierlichen Extraktion mit einem Lösungsmittel in der Kälte 340.
Hickman, K. und Hyndman, D. Apparatur zum Herstellen und Mischen von Lösungen mittels elektrischer Regelung 434.
Hicks-Bruun, M. M. und Bruun, J. H. Isolierung und Bestimmung von n-Heptan und Methylcyclohexan in Midcontinent-Rohöl 101.
Hildebrand, J. H. Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd 3.
Hillebrand, W. F. und Lundell, G. E. F. Bestimmung des Zinks als Sulfat 15. — Flüchtigkeit von Zinkoxyd bei hoher Temperatur 16. — Wiederauflösung des Aluminiumhydroxyds im Überschuß des Fällungsmittels 117. — Fällung des Aluminiums bei Gegenwart von Sulfaten 122. — Glühtemperatur von Aluminiumoxyd und Absorption von Wasser durch geglühtes Aluminiumoxyd 128. — Genauigkeit der Aluminiumbestimmung in Legierungen und Erzen 140. — Fällung des Strontiums als Oxalat bei Gegenwart von viel Ammonsalzen 180.
Hiltner, W. Über das Verhalten von Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichs- und Indikatorelektrode 37. — Verwendung von Silberelektroden „zweiter Art" in der potentiometrischen Maßanalyse 37.
Hiltner, W. und Grundmann, W. Cyanometrische Nickelbestimmungen in Nickel- und Chromnickelstählen mit der Silbersulfidelektrode 43.
Höppler, F. Universalviscosimeter 343.
Höppner, M. siehe Kulisch, P.
Hørgård, G. Phosphorbestimmung in titanhaltigem Material 329.
Hoffman, J. I. Bestimmung von Kobalt im Magnetstahl und im Schnelldrehstahl 354.
Hoffman, J. I. und Lundell, G. E. F. Fällen und Glühen von Magnesiumammoniumphosphat 203.
Hoffmann, F. G. Pyknometer 264.
Hoffmann, W. Bestimmung des Novocains und Anaesthesins 110.
Hoffmann, W. (Bremen). Anwendbarkeit der Ultrafiltration für kolloidchemische, analytische und bodenkundliche Arbeiten 359.

Hofmann, K. A., Ehrhart, O. und Schneider, O. Katalytische Wirksamkeit von Osmiumtetroxyd für Oxydationsreaktionen 306.
Holland-Merten. Neuerungen an Vakuumtrockenschränken 274.
Holthaus, C. Bestimmung des Schwefels in legierten Stählen 80.
Holzer, H. Über die mikroanalytische Bestimmung des Palladiums mittels Dimethylglyoxims, Methylbenzoylglyoxims und Salicylaldoxims 392.
Horn, O. siehe Fuchs, W.
Horsch, W. G. Potential der Elektrode Zn/Zn" 34.
Horst, F. W. Laboratoriumseinrichtungen 435.
Hough, W. A. und Ficklen, J. B. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium 197. — Titrimetrische Bestimmung von Magnesium 199. — Gravimetrische Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin 200.
Howk, B. W. und de Turk, E. E. Veraschen von pflanzlichem Material zur Bestimmung des Gesamtphosphorgehaltes 299.
Hubacher, M. H. Rührer für Laboratoriumsgebrauch 434.
Huber, P. siehe Baragiola, W. J.
Hueber, H. Mineralmikroanalyse 322.
Hughes, W. S. Untersuchung von Gläsern für die Herstellung von Glaselektroden 51.
Huntress, E. H. und Hershberg, E. B. Kompendiöser automatischer Druckregler für Vakuumdestillationen 440.
Hyman, M. Automatische Pipette 437.
Hyndman, D. siehe Hickman, K.

Ibáñez, R. P. siehe Neuschlosz, S. M.
Immerheiser, C. Bestimmung der Säure im Leder 462.
Innes, R. F. Bestimmung starker Säuren in vegetabilisch gegerbtem Leder 457, 462.
Innes, R. F. und Coste, J. G. M. Bestimmung von Wasser in vegetabilisch gegerbtem Leder 453.
Ipatiew, Wl. und Wittorf, N. Bestimmung von Isopren 356.
Ishikawa, F. und Murooka, T. Bestimmung von Tri- und Tetrathionat 53.
Issajenko, T. I. siehe Djatschkowski, S. I.
van Itallie, L., Harmsma, A. und Steenhauer. Untersuchungen über den Arsengehalt von Haaren und Nägeln 376.
Iwanow, N. Bestimmung des Acroleins 357.

Jacobs, M. B. und Jaffe, L. Nachweis von Gelatine in Milcherzeugnissen 100.
Jacqué, L. siehe Brunschwig, R.
Jaffe, L. siehe Jacobs, M. B.
Jalade, E. Anwendungsmöglichkeit der Perforierung wäßriger Alkaloidlösungen mit Chloroform für die Gehaltsbestimmung 341.
Jampolska, M. siehe Fijalkow, J.
Jannasch, P. Trennung des Aluminiums von Zink bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniumchlorid mittels Ammoniaks 5.
Jannasch, P. und Rühl, F. Trennung des Aluminiums von Zink bei Anwesenheit von Hydroxylamin und Ammoniumchlorid mittels Ammoniaks 5.
Janot, M. M. und Mouton, R. Gravimetrische Bestimmung des Santonins im Semen cynae 373.
Jaulmes, P. siehe Fonzes-Diacon.
Jean, F. Bestimmung der Säure im Leder 461.
Jendrassik, L. siehe Lohmann, K.
Jílek, A. siehe Hanuš, J.
Jones, G. W. siehe Sayers, R. R.
Jones, P. T. siehe Scatchard, G.
Juillet, A., Bassouls, A. und Courp, J. Untersuchungen über die Fluorescenz von Mehlen und Ölen des schwarzen Senfes unter dem ultravioletten Licht (Woodlicht) 92.
Juillet, A. und Courp, J. Untersuchungen von verschiedenen Ölkuchenarten mit Hilfe der Ultralampe 93.
Jungblut, Ch. Bestimmung des Teergehaltes in Ammoniakwasser 103.
Jungblut, F. Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl nach der Destillationsmethode 71.
Jungkunz, R. Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren 217.
Junkers, H. Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung des unteren Heizwertes 267.

Kahane, E. siehe Fabre, R.
Kalikinski, G. Trennung des Magnesiums von Kalium und Natrium bei Metallanalysen 204.
Kapp, M. Bestimmung von Schwefelwasserstoff in industriellen Wässern 106.
Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Reaktion zwischen Bleiacetatlösung und Jod-Ionen 446.
Karns, G. M. Veraschen organischer Materialien zwecks Bestimmung ihres Gehaltes an Jod 269. — Bestimmung des Gehaltes organischer Materialien an Jod 269.
Kassler, R. siehe Šimek, B. G.
Katakousinos, D. Bestimmung von Calcium und Trennung von Magnesium mittels Natriumwolframats 194. — Reaktion zwischen m-Phenylendiamin und anorganischen Metallsalzen 284.
Kato, H. siehe Matsui, M.
Kaysser, F. siehe Weigel, O.
Kelbowskaja, Maria siehe Krestinski, W.
Kelley, K. K. Vakuumofen 433.
Kern, E. W. siehe Schuh, A. E.
Kester, E. B. Umwälzpumpe für Gase in einem geschlossenen Kreislauf 271.
Kieser, A. M. siehe Thiel, A.
Killeffer, D. H. Messung langsamer Gasströme 358.
King, C. G. siehe Averill, H. P.
Mc Kinney, P. V. siehe Miller, S. P.
Klanfer, K. Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinsten Ledermengen 456.
Klatt, R. Jodzahlschnellmethode von B. M. Margosches 218.
Kleiber, M. Apparat für die Destillation von Quecksilber 438.
Kleinmann, H. Neuerungen für die Nephelometerapparatur, insbesondere für die Trübungsmessung steriler Systeme 350.
Klever, E. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Kling, A. und Lassieur, A. Einfluß von Phosphorwasserstoff auf die Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen 72.
Kloß, J. siehe Seifert, W.
Kniphorst, L. C. E. siehe de Boer, H. W.
Knipping, A. siehe Oberhoffer, P.
Knöttner, F. Untersuchungen über den Harztest von Motortreibstoffen 363.
Kober, S. Fraktionierte Destillation kleiner Substanzmengen im Hochvakuum 441.
Koch, W. siehe Weber, H.
Kodama, T. siehe Fujita, A.
Köhle, H. siehe Stock, A.
Kohlmann, P. siehe Kulisch, P.
Kohlrausch, F. Eichen von Gewichtssätzen 165. — Löslichkeit von Quecksilberjodid 240.
Kohn, S. und Crede, E. Bestimmung der Säure im Leder 458.
Kohnstein, B. Bestimmung der Säure im Leder 461.
Koll, W. Nachweis von Strychnin 380.
Kolthoff, J. M. Titrierexponent von Methylorange 22. — Umschlagsgebiet von Azolitmin 116. — Titrierexponente von Methylrot 119. — Titrierexponent von Tropäolin 00 139. — Bestimmung der Salicylsäure 304.
Komarowsky, A. S. und Goremykin, W. J. Trennungsgang der letzten drei Gruppen der Kationen unter Ausschaltung von Schwefelammonium 284.
Korenman, I. M. Über die Steigerung der Empfindlichkeit einer mikrochemischen Reaktion auf $Co^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ und die induzierte Reaktion auf $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ 44.
Kornfeld, H. Untersuchungen der Anwendbarkeit des Carbometers von Malmberg zur magnetischen Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes von gehärteten Stählen 428.
Krajčinović, M. Bestimmung der Pflanzenschädigung durch schweflige Säure 302.
Krans, E. W. siehe Stratton, R. C.
Krauze, St. Nachweis von gezuckerten Weinen 211. — Siehe auch v. Fellenberg, Th.
Krestinski, W. und Kelbowskaja, Maria. Bestimmung von Acetylenalkoholen 356.
Krivohlavy, J. siehe Glazunov, A.
Krumholz, P. siehe Feigl, F.
Kubelka, V., Wollmarker, R. und Ziegler, K. Bestimmung der freien Säure bei der Analyse von pflanzlichem Leder 460.

Kühnel Hagen, S. Über jodometrische Mikrobestimmung von JO_3' und Cr_2O_7" in kleinen Konzentrationen. Verwendung von Silberkatalyse 414.
Küßner, W. und Wolff, P. Wertbestimmung des Mutterkorns 107.
Kulisch, P., Kohlmann, P. und Höppner, M. Bestimmung der Weinsäure in Most und Wein 207.
Kunz, J. Aufarbeitung und Trennung der Komponenten des Schwefelammoniumniederschlags 283.
Kunze, W. siehe Berl, E.
Kurtenacker, A., Finger, W. und Hey, F. Analyse von Silicofluoriden 226, 230, 235.
Kusnetzow, W. I. Reagenspapier für Schwefelkohlenstoff 170.
Kutzelnigg, A. siehe Beutel, E.

Laborde, J. Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Labriola, R. A. siehe Zappi, E. V.
Lacroix, J. siehe Clarens, J.
Lange, B. Lichtelektrisches Mikrophotometer mit Halbleiterphotozelle und synchronschreibender Registriereinrichtung 349.
Lassieur, A. siehe Kling, A.
Laupichler, F. Druckhydrierung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen im Laboratorium 102.
Laźniewski, M. siehe Centnerszwer, M.
Ledebur, A. Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen 84.
Ledig, P. G. siehe Shepherd, M.
Leitmeyer, H. und Feigl, F. Nachweis von Magnesium in Mineralien mit Nitrobenzolazoresorcin 197.
Leitz, E. Fa. Gerät für Mikrofiltrationen mit Hilfe einer Handvakuumpumpe 424.
Lemarchands und Sirot. Löslichkeit des Bariumchromats in destilliertem Wasser von 100° und in kochenden wäßrigen Lösungen von Kaliumchlorid 177.
Lemke, A. siehe Biltz, W.
Lerrigo, A. F. Bildung flüchtiger Arsenverbindungen durch auf arsenhaltigen Gegenständen wachsende Schimmelpilze 376.
Leslie, R. T. Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.
Lewin, G., Loebe, W. W. und Samson, C. Objektives Mikropyrometer 348.
Lewis, E. A. Trennung des Zinks von Aluminium 6.
Linn, R. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 212.
Lipkin, L. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211.
Lix, G. siehe Bleyer, B.
Lloyd, D. J. Prüfung von farbigem Bekleidungsleder auf die Gegenwart von Reizstoffen 371.
Lochte, H. L. siehe Bratton jr., A. C.
Loebe, W. W. siehe Lewin, G.
Löwenstein, E. Automatische Saug- und Tropfvorrichtung 426.
Lohmann, K. Bestimmung von Pyrophosphat 297.
Lohmann, K. und Jendrassik, L. Colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats 297.
Lombard, M. Bestimmung der Hexabromidzahl in Ölen 219.
Lothrop, R. E. Spezifische Prüfung auf Orangenblütenhonig 98.
Lovell, W. G. siehe Mulligan, M. J.
Lowe, E. W. und Guthmann, W. S. Abänderung des Kohlendioxydgenerators nach E. J. Poth 420.
Luckow, C. Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs bei der Blauschönung von Wein 217.
Lukas, J. siehe Hanuš, J.
Lukaschewitsch, W. O. Bestimmung der Anhydride organischer Säuren im Gemisch mit Säuren, die diesen Anhydriden nicht entsprechen, 89.
Lunde, G. siehe Goldschmidt, V. M.
Lundell, G. E. F. siehe Hillebrand, W. F.; Hoffman, J. I.
Lurje, J. J. Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Zink in Erzen und Legierungen durch Titration mit Kaliumjodat 288.
Lynn, E. V. siehe Rising, L. W.

Macchia, O. Trennung des Strontiums von Calcium 182.
Macheboeuf, A., Cheftel, H. und Blass, J. Colorimetrische Bestimmung kleiner Bleimengen in Lebensmitteln 92.

Mändlen, H. siehe von der Heide, C.
Magaldi, F. siehe Ubaldini, I.
Mallison, H. und Vollmann, H. Viscositäts- und Fließprüfer 346.
Mallmann. Entfernen des Frostgeschmacks der Weine durch Blauschönung 217.
Malmberg. Carbometer zur Bestimmung des Kohlenstoffs 428.
Malmberg, C. G. und Nichols, W. W. Füllung von Manometern mit n-Dibutylphthalat 433.
Malvezin, Ph. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Manning, A. B. und Shepherd, F. M. E. Bestimmung von aromatischen, ungesättigten und naphthenischen Kohlenwasserstoffen in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102.
Mass, W. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Körpern, die bei Zimmertemperatur starr, hochviscos oder salbenartig sind und noch Luft oder Wasser eingeschlossen enthalten 265.
Massagetow, P. S. Bestimmung des Santonins in Pflanzenteilen 372.
Massink, A. Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Wasser 114.
Masters, E. und Goddard, A. E. Apparat zur Bestimmung von vergleichenden und absoluten Zähigkeiten 343.
Matsui, M. und Kato, H. Apparat für Schmelzpunktbestimmungen 61.
Matthews, N. W. Rasche Bestimmung von Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$) 102.
Mayrand, L. P. Anwendung von Aluminium und Stannochlorid bei der Gutzeitschen Arsenprobe 289.
Mayrhofer, A. Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren 66.
Mease, R. T. Analyse beschwerter Seide 368.
Mebane, W. M. siehe Dobbins, J. T.
Mecke, P. Nachweis von Pech und Teer in Asphalt, Bitumen und Schutzanstrichen 361.
Medinger, P. Nachweis minimaler Blutspuren 381.
Mengdehl, H. Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanze 297.
Menzel, H. Notiz zur praktischen Mischungs- und Verdünnungsberechnung 176.
Meyer, Hans. Nachweis von Metallen in gefärbten Haaren 383.
v. Meyeren, W. Messung kleiner Dampfdrucke mittels des Vakuskops 61.
Mezger, O. Untersuchung von Schriftstücken und Briefumschlägen 384.
Mezger, O., Rall, H. und Heess, W. Tintenuntersuchungsmethoden 383.
Miegl, J. siehe Basler, H.
v. Migray, E. Titrimetrische Bestimmung des Calciums und Magnesiums nebeneinander 185.
Miller, S. P. und Mc Kinney, P. V. Regulator zur Konstanthaltung eines bestimmten Vakuums 433.
Milligan, L. H. Verhalten von γ-Aluminiumoxyd gegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 132. — Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Mills, E. V. Natur und Menge der in Abwasser vorhandenen Kolloide, insonderheit physikalische und chemische Analyse von Abwasser 107.
Mitchell, C. A. und Ward, T. J. Untersuchung von festen Stoffen (Bodensätzen) in Tinte und Schriftzügen 384.
Möslinger. Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs bei der Blauschönung von Wein 217.
Moissan, H. Glühen des Aluminiumoxyds bei hoher Temperatur 126.
Monastyrski, D. N. und Ostaschewskaja, A. L. Maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl 85.
Montequi, R. Analysengang bei der Prüfung auf Anionen 451.
Montignie, E. Reagens auf Hydrazine und analoge Verbindungen 354. — Nachweis von Pyrrol und Indol 354. — Farbreaktion der Sterine 357.
Moore, B. Apparat zur Bestimmung des Absorptionsvermögens fester Körper für Gase und Dämpfe 421.
More, A. Meniskuskorrekturwerte für Wasser 445.
Moritz, H. Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben aus Gesteinen, Erzen, Aufbereitungsprodukten und Metallen 434.

Morrenu. Bestimmung der Pflanzenschädigung durch schweflige Säure 302. — Siehe auch Schröder.
Morse, W., Röhm und Haas Co. Neuerung für die Kalibrierung von Büretten 268.
Morton, C. Tragbares Röhrenvoltmeter mit eingebauten Heiz- und Anodenbatterien 49. — Registrierendes Potentiometer 49.
Moser, H., Raub, E. und Stein, W. Verhalten von Silberelektroden in Lösungen mit oxydierend wirkenden Stoffen 40.
Mouton, R. siehe Janot, M. M.
Müller, Arno. Bestimmung der relativen Oberflächenspannung (Capillaraktivität) und ihre Anwendung, insbesondere zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe 166.
Müller, Erich. Elektrometrische Titration von Thiosulfat mit Silbersalz 52.
Müller, Erich und Bennewitz, R. Entwicklung von Wasserstoff durch Titantrichlorid an feinverteiltem Platin 55.
Müller, Friedrich. Röhrenvoltmeter zur Messung von Spannungen mit verschwindend geringer Stromentnahme 49.
Müller, Gerhard. Schnellfiltriergerät 339.
Müller, Jakob und Wandycz, D. Paraffinbestimmung in Asphalten 361.
Muller, P. Aluminiumblockapparat für Schmelzpunktsbestimmungen mit elektrischer Heizung 61.
Mulligan, M. J., Lovell, W. G. und Boyd, T. A. Bestimmung von Gummi in Gasolin 362.
Mumford, K. O. Herstellung von wiederholt verwendbaren Filtern 338.
Murooka, T. siehe Ishikawa, F.

Mc Nair, J. B. Bestimmung von Propionsäure in Gärungsflüssigkeiten 88.
Nemes, T. siehe Staněk, Vl.
Neudert, W. siehe Freytag, H.
Neugebauer, H. Untersuchung homöopathischer Aconitum- und Gelsemiumpräparate 372.
Neumann, K. und Völker, E. Drehwaagenmethode zur Messung kleinster Dampfdrucke 62.
Neuschlosz, S. M. und Ibáñez, R. P. Verhalten von Phosphatpuffergemischen mit verschiedenen Kationen 444.
Nichols, W. W. siehe Malmberg, C. G.
Nierenstein, M. Erkennung des Glycerins durch Oxydation zu Acrolein 236.
Nieuwenkamp, W. und Bijvoet, J. M. Röntgenographische Untersuchungen von Bleichlorofluorid 232.
Nisizawa, Y. Messung der Diffusionskonstante 445.
Noll, W. Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Strontium neben viel Calcium und kleinen Mengen Barium in Gesteinen 179.
Nunn, A. W. Nachweis von Strychnin in Organen 380.

Oberhoffer, P. und Knipping, A. Bestimmung des Phosphors in Stahl und Roheisen 73.
Obermiller, J. Technisch durchführbare Einstellung eines beliebigen Luftfeuchtigkeitsgrades einschließlich der Hochtrocknung der Luft und der Kohlensäureabsorption 358.
Ölander, A. Graphische Methode zur Umrechnung von Atomprozenten in Gewichtsprozente und umgekehrt 260.
Oettel, H. Bestimmung der Alkaloide im Mutterkorn 108.
Okáč, A. siehe Dubský, J. V.
Oliverio, A. Anwendung des Titan(3)-chlorids bei der quantitativen Bestimmung des Arsens, Antimons und Wismuts 288.
Orth, O. Nullpunktspipette 437.
Osburn, O. L. und Werkman, C. H. Verteilungsmethode zur Bestimmung von Gemischen niederer Fettsäuren und Bestimmung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nebeneinander 87.
Ostaschewskaja, A. L. siehe Monastyrski, D. N.

Pack, D. A. Gasbürette für die Bestimmung der Wirksamkeit von Katalase 423.
Page, A. B. P. Messung der Gaskonzentrationen zur Kontrolle von Vergasungen 275.

Paloheimo, I. siehe Paloheimo, L.
Paloheimo, L. und Antila, J. Jodcolorimetrische Stärkebestimmung mit dem Pulfrich-Photometer 95.
Paloheimo, L. und Paloheimo, I. Beiträge zur Jodcolorimetrie der Stärke 94.
Pan, L. C. Vergleiche über die Methoden zur Analyse des freien Cyanids in Messingbädern 291.
Pantschenko, G. A. Indirekte Bestimmung von Magnesiumcarbonat in Gegenwart von Calciumcarbonat in Kalkstein und Dolomit 204.
Pape, W. siehe Tammann, G.
Partridge, H. M. Röhrenvoltmeter für Glaselektroden 49.
Passarelli, V. Erkennung des Cocains in Gemischen mit Abkömmlingen 111.
Passerini, N. Ursachen und Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Pasternack, D. S. siehe Clark, K. A.
Patty, F. A., Schrenk, H. H. und Yant, W. P. Bestimmung von geringen Methylchloridmengen in Luft 279.
Peil, H. Fällung des Kalks unter Zugabe von festem Oxalat in schwach saurer Lösung 190.
Peisker, H. siehe Fischer, Joseph.
Peltzer, J. Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut 382. — Nachweis von Sperma in gerichtlichen Fällen 382.
Pérard, M. Beschreibung von Temperatur- und Druckmeßgeräten und Regulatoren für Destillierkolonnen 63.
Perelmann, J. siehe Brodsky, B.
Pertierra, J. M. Bestimmung der organischen Basen in einem Berginisierungsöl 363.
Peterkin jr., A. G. und Ferris, S. W. Durchführung von Probedestillationen im Vakuum 63.
Peters jr., W. A. und Baker, Th. Apparat für die fraktionierte Destillation niedrig siedender Flüssigkeitsgemische, wie von Wasser-Alkoholgemischen 441.
Petit, A. Analyse von gebrauchten Fixierbädern 52.
Petri, W. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 212. — Erkennung von mit Kohle entfärbtem Rotwein 213.
Peyer, W. und Gstirner, F. Bestimmung der Lobelia Alkaloide 373.
Pfeiffer, G. Zusatzverbrennung bei der Jodbestimmung in organischen Produkten 95.
Pfeiffer, P. und Hansen, R. Berechnung der Äquivalentgewichte krystallisierter organischer Säuren 89.
Philippe, E. siehe Schaffer, F.
Piatti, L. Verwendung des Keilpaares beim Aufstellen von Apparaten 426.
Pick, L. Verwendung von Holzkohle bei der Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl zur Vermeidung des Siedeverzugs bei der Destillation des Ammoniaks 250.
di Pietro, C. und Solarino, E. Bestimmung der Citronensäure in Calciumcitrat 86.
v. Pilat, S. siehe Dawidson, E.
Pleass, W. B. Messung der Säurestufe von Äscherbrühen an der Glas-, der Antimon- oder der Wasserstoff-Elektrode und Messung der Säurestufe an der Glas-Elektrode bei Gegenwart von Sulfid oder Sulfit 51.
Podbielniak, W. J. Entwicklung der Methoden zur exakten fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen 63. — Grundlagen und praktische Durchführung der exakten fraktionierten Destillation 440.
Poggi, R. Bestimmung des von Peroxyden entwickelten Sauerstoffs 172.
Policard, A. Mikroskopische Untersuchung von Kieselsäureablagerungen in der Lunge 379.
Pollak, L. Bestimmung der freien Schwefelsäure in mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder nach fast siebenjähriger Lagerung 457.
Poth, E. J. Vorlage für Vakuumdestillationen 440.
Powell, J. R. siehe de Beaukelaer, F. L.
Prausnitz, P. H. Anwendungsmöglichkeiten von Glasfiltern in der Laboratoriumspraxis 424.
Pregl, F. Anwendung der Mariotteschen Flasche in der Mikroanalyse 317. — Herstellung von imprägniertem Vakuumschlauch 318.
Prentiss, S. S. siehe Scatchard, G.

Prideaux, E. B. R. Potentiometrische Bestimmung von Ammoniak 52.
Prideaux, E. B. R. und Winfield, F. T. Bestimmung von Chinin, Cinchonin und Cinchonidin mit der Chinhydron-Elektrode 52.
Prins, Ada. Abhängigkeit der Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds vom p_H-Wert der Lösung 114.
Procter, H. R. und Searle. Bestimmung von Säure im Leder 458, 461.
Pugh, W. Titration des Antimons mit Permanganat 55. — Einfluß von Fluoriden auf die Reduktion von Permanganat durch Salze des dreiwertigen Antimons 445.

Quast, H. siehe Brüning, A.
Quick, A. J. Apparat für die Extraktion kleiner Mengen biologischer Flüssigkeiten 339.

Rabcewicz-Zubkowski, I. Bestimmung der Trennbarkeit eines binären Flüssigkeitsgemisches 439.
Rakusin, M. A. Bestimmung des spezifischen Gewichts von salbenartigen und festen Stoffen, wie Wachsen 264.
Rall, H. siehe Mezger, O.
Raub, E. siehe Moser, H.
Rây, P. und Bose, M. K. Chinaldinsäure als analytisches Reagens. Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uran. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 400.
Redmond, J. C. und Bright, H. A. Bestimmung des Magnesiums in Portlandzement und ähnlichen Materialien 200.
Rees, O. W. siehe Smith, G. F.
Rehbein, G. Bestimmung der Säure im Leder 461.
v. Reichel, Sigrid siehe Wolf, L.
Reich-Rohrwig, W. Mikrowasserbad für mikroanalytische Untersuchungen 160. — Über die mikrochemische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten 315. — Siehe auch Hecht, Fr.
Reid, E. F. siehe Scott, A. F.
Reiner, St. Apparat zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit oberflächenaktiver Körper für Lösungsmitteldämpfe bei statischen Versuchen 422.
Richards, Th. W. Eichen von Gewichtssätzen 165, 166.
Richarz, J. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211.
Rinne, F. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134. — Umwandlung des Korunds in γ-Oxyd 137.
Ripan, Raluca. Analytische Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe 283.
Rising, L. W. und Lynn, E. V. Wirkung von Mitteln zur Konservierung von Leichenteilen bei der Untersuchung auf Chloralhydrat, Phenol und Jod 377. — Nachweis von Morphin und Cocain in Leichenteilen 378. — Nachweis von Quecksilber und Blei in Leichenteilen 378.
Robertson, G. R. Konstruktion eines Schwalbenschwanzbrenners mit Sauerstoffzufuhr 430.
Robinson, R. A. siehe Britton, H. Th. St.
Roche, A. und Roche, J. Formoltitration des Ammoniaks und der Aminosäuren bei Verwendung der Antimon-Elektrode 52.
Roche, J. siehe Roche, A.
Rogers, St. M. und Adkins, L. R. Mikro-Saybolt-Type-Viscosimeter in Metallausführung 345.
Romani, B. Bestimmung der Citronensäure als Aceton 86.
Rooksby, H. P. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Rose, J. A. Nachweis von Glycerin 236.
Rosenthaler, L. Erkennung des Glycerins durch Oxydation zu Acrolein 236. — Vorrichtung aus Metall (Messing, Nirosta o. a.) für Mikrodestillationen, bezw. Sublimationen 440.
Roß, W. H. siehe Wagner, C. R.
Rouyer, E. Ebullioskopische Untersuchung von Zinkdoppelsalzen 36.
Roy, Madeleine siehe Boutaric, A.
Rühl, F. siehe Jannasch, P.
Rupp, E. Wasserbadtrockenschrank mit Destillatgewinnung und Gasheizung 267. — Bestimmung von Platin 396.
Ruthardt, K. Funkenspektroskopische Bestimmung des Strontiums 180.

Ryberg, B. A. Laboratoriumsmethode zur Prüfung der Walkechtheit von Farbstoffen, bezw. damit gefärbter Wolle 365.

Sadler, R. Kleinschüttelmaschine „Tromolo“ 432.
Sagortschev, B. siehe Karaoglanov, Z.
Samson, C. siehe Lewin, G.
Sanchez, J. A. Reaktion zum Nachweis primärer cyclischer Amine 355.
Šandera, K. siehe Sázavský, V.
Sartoriuswerke. Analysendämpfungswaage mit Projektionsablesung 166.
Sayers, R. R., Yant, W. P. und Jones, G. W. Colorimetrische Bestimmung von Kohlenoxyd 356.
Sázavský, V. und Šandera, K. Apparat zur Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 250.
Scarpa, O. Bestimmung von Zähigkeiten 343.
Scatchard, G., Jones, P. T. und Prentiss, S. S. Apparat zur Bestimmung des Gefrierpunktes wäßriger Lösungen 266.
Schaeffer, H. Löslichkeitsprodukt von Zinksulfid 9, 10.
Schätzlein, Chr. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211. — Enteisenung von Wein 217.
Schaffer, F. und Philippe, E. Nachweis von gezuckerten Weinen 211.
Schapiro, N. Paraffinieren von Gefäßen 273.
Scheiber, J. Bestimmung der holzölartigen Anteile von Lackprodukten 224.
Scheifele, B. siehe Gardner, H. A.
Scheinkman, A. Bedeutung des Ammoniumacetats in der qualitativen Mikroanalyse 281.
Scherrer, J. A. Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Inhaltes von Bechergläsern 429.
Schiffner, C. Verhalten von platinhaltigen Edelmetallkörnern in der Treibhitze 351.
Schlenker, E. Viscositätsbestimmungen bei tiefen Temperaturen 346.
Schmalfuß, H., Barthmeyer, H. und Gehrke, A. Verderben der Fette, in Sonderheit das Ketonigwerden der Fette 290.
Schmalfuß, H., Werner, H. und Gehrke, A. Verderben der Fette, in Sonderheit das Ketonigwerden der Fette 290.
Schmechel, S. siehe Berg, P.
Schmidt, A. siehe Berl, E.
Schmidt-Hebbel, H. Capillaranalyse als Hilfsmittel zur Bewertung pharmazeutischer Präparate 302.
Schmitthenner, Fr. Erkennung des Kupferbruchs im Wein 216.
Schneider, A. siehe Bunte, H.
Schneider, O. siehe Hofmann, K. A.
Schofield, R. K. siehe Blair, G. W. S.
Schou, S. A. und Helm, E. Untersuchungen über Injektionsarzneien 112.
Schrader, H. und Stahl, H. Handkneter für die Herstellung von Emulsionen im Laboratorium 271.
Schreiber, L. Bestimmung von Calcium und Magnesium in abgerösteten Blenden 195. — Bestimmung des Arsens in Arsen- und anderen Mineralien 288.
Schrenk, H. H. siehe Patty, F. A.
Schröder und Morrenu. Bestimmung der Pflanzenschädigung durch schweflige Säure 302.
v. Schroeder, J. Bestimmung der Säure im Leder 462.
Schuette, H. A. siehe Stout, A. W.
Schuh, A. E. und Kern, E. W. Messung des Abreibwiderstandes von Farben, Lacken und sonstigen Anstrichen 222.
de Schulten, A. Darstellung von Bleichlorid 232.
Schultz, F. Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen 295.
Schwarz, L. und Deckert, W. Arsengehalt von Urin, Kot, Haaren, Finger- und Zehennägeln 376.
Schweitzer, E. siehe Gerlach, W.
Scott, A. F. und Reid, E. F. Schüttelapparat 432.
Searle siehe Procter, H. R.
Seguin, L. siehe François, M.
Seifert, W. Auftreten des schwarzen Bruchs im Wein 215.
Seifert, W. und Kloß, J. Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211.

Seifert, W. und Ulbrich, M. Ausscheidung von Kupfer und Zink aus gärenden Traubenmosten und ihr Verhalten zu Kaliumferrocyanid 213.

Seiler, F. Bestimmung der Weinsäure in Most und Wein 207. — Verhältnis von Weinsäure zu freier Säure bei Naturmosten 207. — Beitrag zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Lagern von Flaschenwein 213.

Sémichon, L. und Flanzy, M. Bestimmung der Milchsäure in Weinen und Fruchtsäften 208. — Bestimmung der Bernsteinsäure in Weinen und vergorenen Flüssigkeiten 209.

Seuthe, A. Saugtrichter aus Porzellan 338.

Seyffert, E. Laboratoriums-Vakuum-Verdampf- und Destillier-Apparat System Seyffert 274.

Sharp, P. Fr. Nachweis von gewaschenen abgeschabten und geölten Eiern 100.

Sharwood, W. J. Verhalten von platinhaltigen Edelmetallkörnern in der Treibhitze 351.

Shaw, A. N. siehe Snell, A. H.

Shead, A. C. Untersuchungen über Calciummonosaccharate 186.

Shead, A. C. und Carson. Untersuchungen über Calciummonosaccharate 186.

Shead, A. C. und Heinrich, B. J. Alkalimetrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalksteinen 186.

Shepherd, F. M. E. siehe Manning, A. B.

Shepherd, M. und Ledig, P. G. Eigenschaften von gutem Hahnfett und dessen Darstellung 431.

Silberstein, L. siehe Bertrand, G.

Silice siehe Travers, A.

Šimek, B. G. und Kassler, R. Analyse kleiner Mengen flüchtigen Materials durch Bestimmung des Dampfdrucks und des Molekulargewichts während der Destillation 175. — Eudiometrisches Verfahren zur Bestimmung des wahren spezifischen Gewichts fester poröser Körper, wie von Koks 263.

Sirot siehe Lemarchands.

Skalla, N. siehe Grubitsch, H.

Slansky, P. Nachweis von Nitrocellulose in Anstrichen und Lacken 223.

Smith, E. F. und Bradbury, R. H. Unlöslichkeit des Calciummolybdats und Löslichkeit des Magnesiummolybdats in Wasser 194.

Smith, F. A. siehe Eiseman, J. H.

Smith, G. F., Rees, O. W. und Hardy, V. R. Strukturelle Beziehungen zwischen den Hydraten der Überchlorsäure sowie des Magnesiumperchlorats 273.

Smith, H. F. Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen 295.

Smythe, C. A. siehe Cochrane, J. R.

Sneed, M. C. siehe Duschak, Alice D.

Snell, A. H. und Shaw, A. N. Vergleich von Gasdichten mit der Methode der im Gleichgewicht befindlichen Gassäulen 278.

Snessarew, A. P. Volumetrische Bestimmung von Narcotin, Santonin und anderen die Lactongruppierung enthaltenden Verbindungen 373.

Snethlage, H. C. S. Apparatur zur Bestimmung des Gefrierpunktes mit einfachen Hilfsmitteln 266.

Snider, H. J. Vergleich der Bestimmungsmethoden über das Aneignungsvermögen der Pflanzen für Phosphor 296.

Solarino, E. siehe di Pietro, C.

Somiya, T. Thermometrische Titration des Essigsäureanhydrids 144.

Spacu, G. und Spacu, P. Bemerkung zu der Arbeit von C. Mahr, Eine neue maßanalytische Wismutbestimmung 336. — Beiträge zur Untersuchung der in Lösung homogenen und heterogenen Komplexsalze 336.

Spacu, P. siehe Spacu, G.

Spencer. Bestimmung des Essigsäureanhydrids 143.

Ssadowski, P. M. Rationalisierung der Methoden zur chemischen Analyse anorganischer Kolloide 359.

Ssergejew, A. Qualitative Reaktionen auf Zink, Silber und Kupfer 280.

Ssewerski, W. G. Beurteilung der Veränderungen an Gewebefärbungen 365.

Ssorokin, W., Belikowa, A. und Bogdanowa, O. Bestimmung von Butadien-1,3 und anderen gasförmigen Olefinen 356.
Stadie, W. C. und Sunderman, F. W. Apparatur zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung wäßriger, insbesondere proteinhaltiger Lösungen 59. — Bestimmung des osmotischen Koeffizienten des Natriums in Natriumhämoglobinat und des Koeffizienten des Natriumchlorids in Hämoglobinlösungen 60.
Stahl, H. siehe Schrader, H.
Staněk, Vl. Apparat zur Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 250.
Staněk, Vl. und Nemes, T. Über die mikrochemische Titration von Jodiden, eventuell neben anderen Halogenen 240. — Identifizierung organischer Stoffe durch Bestimmung der Oxydationszahl 240. — Über die neue mikroanalytische Methode zur Elementaranalyse, zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen 244. — Mercurimetrische Titration von Jodiden, eventuell neben anderen Halogenen 246.
Stather, F. Apparat zur Zerkleinerung des Leders für die chemische Analyse 453.
Steenhauer siehe van Itallie, L.
Stehlik, B. Reduktion von Molybdat durch Titantrichlorid, Zink oder Blei oder Zinn(2)-chlorid und Titration mit Cer(4)-sulfat unter Zugabe von Mangansalz 56.
Stein, W. siehe Moser, H.
Steiner, L. Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Ölen, Syrup, Melasse und anderes 345.
Stelling, O. Elektrochemisches Verhalten des Platins in salzsaurer Lösung 54.
Steopoe, A. Verwendung von Kupferoxyd als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation organischer Substanzen 381.
Stillich, O. Umlagerung der Acetylschwefelsäure in Sulfoessigsäure beim Erwärmen 151.
Stock, A., Cucuel, F. und Köhle, H. Bestimmung kleinster Quecksilbermengen in organischen Substanzen 379.
Stout, A. W. und Schuette, H. A. Herstellung von aldehydfreiem Äthylalkohol 443.
Stone, I. Nachweis von Magnesium mit p-Nitrobenzolazoresorcinlösung 196.
Strafford, N. siehe Callan, T.
Stratton, R. C., Ficklen, J. B. und Krans, E. W. Vorrichtung zur Entfernung von festen Teilchen aus strömenden Gasen 280.
Strücker, E. Signierwerkzeug „Ideal" 430.
Sürü, J. siehe Erdös, J.
Sugden, S. Isomerieerscheinung bei Nickelbenzylmethylglyoxim 402.
Sulfrian, A. Nachweis und Bestimmung von Phosphaten in Kesselwässern 105.
Sunderman, F. W. siehe Stadie, W. C.
Swayze, C. J. Vermeidung des andauernden Laufs einer Vakuumpumpe für Vakuumapparaturen 433.
Świetoslawski, W. Konstruktion verschiedener Präzisionsebullioskope 64. — Differentialebullioskop mit Dephlegmator sowie seine Anwendung zur Bestimmung von Siede- und Kondensationstemperaturen 64. — Bestimmung von kleinen Mengen an Verunreinigungen in Lösungsmitteln 442.
Świetoslawski, W. und Szmigielska, J. Bestimmung des Wassergehaltes von Alkohol durch Vermischen desselben mit Benzol 443.
Swift, E. H. und Barton, R. C. Fehlermöglichkeiten bei der Fällung der Hydroxyde mit Ammoniak 282. — Trennung von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel von Aluminium, Chrom und Zink mit Natriumhydroxyd und Natriumperoxyd 447.
Swift, E. H., Barton, R. C. und Backus, H. S. Trennung von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen von Aluminium, Chrom und Mangan 446.
Szabó, R. Verwendung von Natriumacetat und Salzsäure als Katalysatoren bei chemischen Analysen 147.
Szebellédy, L. Trennung des Strontiums von Barium 179. — Trennung und Bestimmung des Calciums und Strontiums 193. — Trennung und Bestimmung des Calciums und Bariums 193.
Szmigielska, J. siehe Świetoslawski, W.

Täufel, K. und Thaler, H. Über eine Farbreaktion auf Glycerin 235. — Nachweis von Keton in Fetten 290.
Tammann, G. und Pape, W. Säurelösliche Tonerde 131. — Umwandlungstemperatur des γ-Aluminiumoxyds in Korund 134.
Tananaeff, I. Bestimmung von Zink 56.
Tanfani, L. Volumetrische Bestimmung des Schwefels in der Viscose mittels Benzidinchlorhydrats 364.
Tanner, H. G. Extraktionsapparat 340.
Ter-Pogossjan, A. Vergleichsversuche zwischen der Stokesschen Methode und der Pendelschwingungsmethode zur Viscositätsbestimmung von Flüssigkeiten 346.
Thaler, H. siehe Täufel, K.
Thiel, A. Konstantmachen des Zinksulfids durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom 15. — Löslichkeit von Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid 24.
Thiel, A. und Kieser, A. M. Konstantmachen des Zinksulfids durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom 15.
Thomas, A. W. Bestimmung der Säure im Leder 462.
Thomlinson, J. siehe Fisher, E. A.
Thompson, F. C. siehe Atkin, W. R.
Thompson, M. R. Verwendung einer Glasmembran zum Messen von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen 50.
Thuau, U. J. und Goldberger, A. Apparat zur Bestimmung der Dichte des Leders 453.
Thunberg, T. Bestimmung der Citronensäure 86.
Thurnwald, Hilde und Benedetti-Pichler, A. A. Mineralmikroanalyse 322.
Töpelmann, H. Abhängigkeit der Löslichkeit von der Korngröße 157.
Tramm, H. Vorrichtung zur Schnellfiltration 339.
Traube, J. siehe Weber, L. J.
Travers, A. und Silice. Verdünnte Perchlorsäure als Oxydationsmittel 167.
Triebel, H. siehe Wagenmann, K.
Trifonow, I. Bestimmung von Benzol in Lösungsmittelgemischen 295.
Tronstadt, L. Ermittlung kleiner Kupfergehalte in Nickelbädern 57.
Trotman, S. R. und Gee, G. N. Bestimmung von Säuren in Wolle 366.
Truog, E. Bestimmung des Aufnahmevermögens der Pflanzen für Phosphor 297.
Truthe, W. Verhalten der Platinmetalle zu Silber und Gold in Treibhitzen von 1100 bis 1200° C 351.
Tucan, Fr. Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Ammoniak 114.
Türck, H. siehe Berl, E.
de Turk, E. E. siehe Howk, B. W.

Ubaldini, I. und Magaldi, F. Bestimmung der Humussäuren in den Ligniten 363.
Ulbrich, M. siehe Seifert, W.
Ulrich, F. Temperatur der Umwandlung von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Urbasch, St. Trennung von Zink und Aluminium 138.

Ventre, J. Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein 210.
Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen. Technische Vorschriften für die Prüfung von Saatgut 105.
Vilbrandt, F. C. siehe Eskew, W. E.
Vinycomb, T. B. und Vogel, A. I. Vorrichtung zum Konstanthalten des Wasserstandes in einem Wasserbad 268.
Vizern und Guillot. Nachweis von Diacetyl in Fetten 218.
Völker, E. siehe Neumann, K.
Vogel, A. I. siehe Vinycomb, T. B.
Vogt, E. Mitreißen von Eiweiß bei der Blauschönung des Weins 217.
Vollhase, E. Analytische Feststellung des Sauberkeitsgrades von Flaschen und anderen Behältnissen 98.
Vollmann, H. siehe Mallison, H.
Voronca-Spirt, Mme. siehe Bertrand, G.

Wagenmann, K. und Triebel, H. Entwicklungsapparat zur quantitativen Bestimmung von Kohlensäure, Sulfidschwefel usw. 270.
Wagner, C. R. und Roß, W. H. Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid 226, 235.

Wagner, H. Glycerinkomplexe in der Maßanalyse 311.
Walden, G. H., Hammet, L. P. und Chapman, R. P. Ferro-o-Phenantrolin-Komplex als Redox-Indikator für oxydimetrische Titrationen 306.
Wallooh, M. Apparat für colorimetrische Untersuchungen 360. — Colorimetrische Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure im Boden 360.
Wandycz, D. siehe Müller, Jakob.
Ward, T. J. siehe Mitchell, C. A.
Wasmuht, R. Volumenometer zur Bestimmung der Porosität und des wahren und scheinbaren spezifischen Gewichts poröser Massen 261.
Wasserfuhr, H. Verwendung der Soxhletapparate mit Dreiwegehahn in Straßenbaulaboratorien 341.
Weatherill, Ph. F. Eichen von Gewichten 165.
Weaver, E. R. siehe Eiseman, J. H.
Weber, H. und Koch, W. Analyse technischer Lösungsmittel 292.
Weber, K. Bestimmung von Natriumnitrit bei der Prüfung von Pökel- und Konservesalzen 291.
Weber, L. J. und Traube, J. Anwendung des Stalagmometers zur Messung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig 57.
Weigel, O. und Kaysser, F. Experimentelle Anordnung eines elektrischen Kurzschlußofens zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten in neutraler oxydierender und reduzierender Atmosphäre 272.
Weil, H. Erkennung des weißen Bruchs im Wein 216.
Weiss, C. H. und Woog, P. Vereinheitlichung der Ergebnisse der Viscositätsmessungen 343.
Weiß, F. Nachweis und Bestimmung des Cocains in Gemengen mit Novocain 110. — Vorkommen von Äthylenbernsteinsäure in Leichenteilen und Nachweis von Schlafmitteln der Barbitursäurereihe neben Bernsteinsäure in toxikologischen Fällen 380.
Weiß, G. Fällung des Zinks aus neutraler Zinksulfatlösung und aus mit Schwefelsäure angesäuerter Zinksulfatlösung 30, 31.
Weißenberger, G. Bestimmung der Löslichkeit von Naphthalin in Tetralin 105.
Welcher, F. J. und Briscoe, H. T. Systematische Analyse der Anionen 452.
Wellings, A. W. Direkte Titration von Magnesiumsulfat und Mangansulfat, sowie anderer löslicher Sulfate und Alaune 445.
Werkman, C. H. Verteilungsmethode zur Untersuchung von Gemischen zweier organischer Säuren 87. — Siehe auch Osburn, O. L.
Werner, A. Komplexverbindung des Kupfers mit Glycerin 311.
Werner, H. siehe Schmalfuß, H.
Wertheim, E. D. siehe de Boer, H. W.
Wesson, L. G. Relais für Thermoregler 273.
West, E. S. Aufsatz für fraktionierte Destillationen 441.
Westerman, R. W. Vorrichtung zum Lockern festsitzender Glashähne 425.
Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-A. G. Einfaches und mit nur wenig Hilfsmitteln arbeitendes Verfahren zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Nitrocelluloselösungen 345.
Weygand, C. und Grüntzig, W. Mikroskop-Heiztisch zur Beobachtung und zur Schmelzpunktsbestimmung im durchfallenden und auffallenden Licht 271.
Whitaker, H. Apparaturformen zur Sublimation von Phosphorpentoxyd 436.
Widmark, E. M. P. Bestimmung des Alkoholgehaltes im Blut 382.
Wildenstein, J. G. Bestimmung des Stickstoffs in Arylhydrazinsulfosäuren 355.
Wiley, R. C. Trennung, des Calciums von Eisen und Aluminium 194; von Magnesium 194.
Will, W. Stabilitätsbestimmung von Cellulosenitraten 365.
Willard, H. H. und Winter, O. B. Bestimmung des Fluors als Bleichlorofluorid 226, 235.
Willard, H. H. und Young, Philena. Titration von arseniger Säure durch Cerisulfat 305.

Williams, P. E. und Briscoe, H. T. Trennung und Identifizierung der Erdalkalimetalle 205.
Wilson, Beatrice M. siehe Britton, H. Th. St.
Wilson, D. M. Prüfeinrichtungen für Asphaltbaustoffe 360.
Winderlich, R. Kritische historische Studie über den Ursprung der Woulfeschen Flasche 423.
Winfield, F. T. siehe Prideaux, E. B. R.
Winkler, L. W. Genauigkeit der Bestimmung von Schwefelsäure und Sulfaten mit Bariumchlorid 287.
Winkler, P. E. Titrimetrische Bestimmung von Zinn 289.
Winter, O. B. siehe Willard, H. H.
Wittorf, N. siehe Ipatiew, Wl.
Wolf, L. und v. Reichel, Sigrid. Regulierbares fettfreies Ventil 426.
Wolff, Hans. Umrechnung von Meßwerten in absolute Einheiten 345.
Wolff, P. siehe Küßner, W.
Wollmarker, R. siehe Kubelka, V.
Woo, Sho-Chow. Reduktionspotential von vierwertigem Iridium zu dreiwertigem Iridium 54.
Woo, Sho-Chow und Yost, Don M. Bestimmung von vierwertigem Iridium 54.
Woog, P. siehe Weiss, C. H.
Woog, P. und Givaudon, J. Verbesserungen des Baume-Vigneron-Viscosimeters 346.
Wooten, L. A. siehe Clarke, B. L.
Wrede, F. Vorrichtung zur Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen 339.
Wührer, J. Nachweis des Isoamylalkohols 294.

Yamauchi, Y. Apparatur zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl 75.
Yant, W. P. siehe Patty, F. A.; Sayers, R. R.
Yost, Don M. siehe Woo, Sho-Chow.
Young, J. L. Nachweis von Cocain in Gegenwart von Novocain mit Hilfe von Kobaltrhodanid 111.
Young, Philena siehe Willard, H. H.
Youngburg, G. E. und Farber, J. E. Colorimetrische Bestimmung von Arsen 289.

Zappi, E. V. Nachweis der Enolform in organischen Verbindungen 357.
Zappi, E. V. und Labriola, R. A. Bestimmung des Acroleins 357.
Zawadzki, J. siehe Bruner, L.
Zenker, G. Bestimmung des Schwefels in Gießereiroheisen und Hämatit 84.
Ziegler, K. siehe Kubelka, V.
Zimmermann, W. Ausfall der Fieheschen Reaktion in Honig (Mel depuratum) 95.
Zombory, L. Verwendung von Natriumrhodizonat zur titrimetrischen Bestimmung des Bariums 177.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abreibwiderstand von Farben, Lacken und Anstrichen, Messung 222.
Absorptionsapparate, verschließbare, für die Mikroanalyse 316, 318.
Absorptionsgefäß 421.
Absorptionsmittel für die Mikroanalyse 316, 318.
Absorptionsvermögen fester Körper für Gase und Dämpfe, Apparat zur Bestimmung 421.
Abwasser, Untersuchung 105. — Physikalische und chemische Analyse 107. — Natur und Menge der in Abwasser vorhandenen Kolloide 107.
Acetanilid, Schmelzpunkt 61.
Aceton, Anwendung in der ebullioskopischen Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes 65.
Acetylenalkohole, Bestimmung 356.
Acetylmethylcarbinol, Vorkommen in Wein und Essig 210.
Aciditätsgrad von Leder, Bestimmung 463.
Aconitum napellus, Bestimmung der Alkaloide 372. — Bewertung mit Hilfe der Capillaranalyse 303.
Aconitum-Präparate, Bestimmung der Alkaloide 372.
Acrolein, Bestimmung 357.
Adsorptionsfähigkeit oberflächenaktiver Körper für Lösungsmitteldämpfe bei statischen Versuchen, Apparat zur Bestimmung 422.
Äquivalentgewichte krystallisierter organischer Säuren, Berechnung 89.
Äscherbrühe, Messung der Säurestufe an der Glas-, Antimon- oder Wasserstoffelektrode 51.
Ätherische Öle, Prüfung mit Hilfe der Capillaraktivität 166.
Äthylalkohol, Farbreaktion 293. — Aldehydfreier, Herstellung 443.
Äthylen, Bestimmung von Kohlenoxyd 356.
Äthylenbernsteinsäure, Vorkommen in Leichenteilen 380.
Äthylenoxyd, Apparatur zur Bestimmung 277.
Äthylidenaceton, Verbrennungswärme 267.
Akkumulatorenschwefelsäure. Zerstörung einer Glasflasche durch Akkumulatorenschwefelsäure 271.
Alaune, direkte Titration 445.
Albertasande, bituminöse, Trennung von Bitumen durch heißes Wasser 361.
Alizarinlack, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Alkaloide, Bestimmung, in homöopathischen Präparaten 372; in Tinctura Lobeliae 374; in Mutterkorn 108; in Cocablättern 110.
Alkaloidlösungen, wäßrige, Perforierung mit Chloroform zur Gehaltsbestimmung 341.
Alkohol, Bestimmung, von Wasser durch Vermischen mit Benzol 443; im Blut 382. — Gesättigte, normale, primäre Alkohole bis zu neun Kohlenstoffatomen, Wärmeleitvermögen 68.
Alkohol-Wassergemische, fraktionierte Destillation 441.
Allylaceton, Verbrennungswärme 267.
Aluminium, Nachweis 283, 284, 285; in mineralgegerbtem Leder 457. — Bestimmung 285; in Zinklegierungen 68. — Trennung, von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen 447; von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel 447; gravimetrische Trennung von Zink 1, 5, 113, 138. — Anwendung bei der Gutzeitschen Arsenprobe 289.
Aluminiumblockapparat mit elektrischer Heizung für Schmelzpunktsbestimmungen 61.

Aluminiumhydroxyd, Fällungsbedingungen 1, 113. — Fällungsgebiet 2, 3. — Löslichkeit, in Wasser 113; in wäßrigem Ammoniak 114; in Ammoniumsalzlösungen 115.

Aluminiumoxyd, Umwandlungstemperatur von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.

γ-Aluminiumoxyd, Hygroskopizität 130. — Umwandlung in Korund 134.

Aluminiumstahl, Bestimmung des Schwefels 80.

Ameisensäure, Bestimmung in Wolle 366.

Amine, primäre, cyclische, Reaktion 355. — Primäre aromatische, Nachweis mit ultraviolettem Licht 355.

Amin-Ion, Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448.

Aminosäuren, potentiometrische Bestimmung mit der Antimonelektrode 52. — Untersuchung und Identifizierung 65.

Ammoniak, potentiometrische Titration mit der Antimon- und der Chinhydron-Elektrode 52.

Ammoniakwasser, Bestimmung des Teergehaltes 103.

Ammonium-Ion, Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448. — Trennung von Kalium-, Caesium-, Rubidium- und Thallium-Ion 449.

Ammonsulfidgruppe, Trennung der Metalle 446.

Ammonsulfidniederschlag. Quantitative Untersuchung des Ammonsulfidniederschlags unter Anwendung der verschiedensten Gemische der in Frage kommenden Kationen 447.

Anaesthesin, Bestimmung 109.

Analyse, qualitative, Vermeiden von Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid 281. — Bedeutung des Ammoniumacetats 281.

Analysendämpfungswaage mit Projektionsablesung 166.

Analysenreine Proben aus Gesteinen, Erzen, Aufbereitungsprodukten und Metallen, Spezialbohrmaschine zur Gewinnung 434.

Analytische Arbeiten, Anwendbarkeit der Ultrafiltration 358.

Anhydride organischer Säuren, Bestimmung in Gemischen mit Säuren, die diesen Anhydriden nicht entsprechen 89.

Anhydron (wasserfreies Magnesiumperchlorat) Trockenmittel 274.

Anionen, Nachweis in einem Gemisch von Bleichlorid, Bleibromid und Bleijodid 281; Nachweis der Anionen des Filtrats der zweiten Gruppe 286. — Mikroanalyse 285. — Qualitativer Analysengang 451. — Systematische Analyse 452. — Vorprüfung der verschiedenen Gruppen 451.

Anstrichbestandteile, organische, Trimethylborat als Lösungsmittel für die Analyse 223.

Anstriche, Nachweis von Nitrocellulose 223. — Messung des Abreibwiderstandes 222.

Anstrichfarben 222.

Anteile, holzölartige, Bestimmung in Lackprodukten 224.

Antimon, Bestimmung 446; mit Titan(3)-chlorid 288; potentiometrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat 55; in Erzen und Legierungen 288. — Antimon(3), Trennung von Zinn(2) 450.

Antimonelektrode, Untersuchungen über die Anwendbarkeit zur Bestimmung des Säuregrades 287.

Apparate 419. — Aufstellen unter Verwendung des Keilpaares 426.

Apparatur zum Herstellen und Mischen von Lösungen mittels elektrischer Regelung 434.

Apparaturformen zur Sublimation von Phosphorpentoxyd 436.

Appretur, Bestimmung in Seide 369.

Argon, Bestimmung 277; in Luft 278.

Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102.

Arsen, Bestimmung, mit Titan(3)-chlorid 287; colorimetrische Bestimmung 289; titrimetrische Bestimmung in Arsen- und anderen Mineralien 288; in Erzen und Legierungen 289; in Haaren und Nägeln 376; in Urin, Kot, Haaren, Finger- und Zehennägeln 376. — Anwendung von Aluminium und Stannochlorid bei der Gutzeitschen Arsenprobe 289. — Verteilung im Organismus nach perkutaner Resorption therapeutischer Dosen

375. — Bildung flüchtiger Arsenverbindungen durch auf arsenhaltigen Gegenständen wachsende Schimmelpilze 376. — Vorkommen im Wein 215.

Arsenat-Ion, Nachweis 285.

Arsenige Säure, Vorprüfung 452. — Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat 305.

Arsenmineralien, Bestimmung des Arsens 288.

Arsensäure, Vorprüfung 452.

Arylhydrazin-sulfosäuren, Bestimmung des Stickstoffs 355.

Arzneibuchpräparate, colorimetrische Bestimmung des Strychnins 374.

Asche, Bestimmung im Leder 452.

Asphalt 360. — Nachweis von Pech und Teer 361. — Bestimmung von Paraffin 361.

Asphaltbaustoffe, Prüfeinrichtungen 360.

Atmung, gasanalytische Untersuchungen beim Atmungsnachweis 274.

Atomprozente, graphische Methode zur Umrechnung in Gewichtsprozente 260.

Aufbereitungsprodukte, Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben 434.

Auswaschbares, Bestimmung im Leder 452.

Autoklav für Sulfitaufschlüsse 432.

Azeotrope Gemische, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 65.

Bäder, elektrolytische 291. — Galvanische, Bestimmung, von Kupfer 311; von Zink 313; von Cadmium 314; von freier Schwefelsäure 311.

Barium, Nachweis neben Strontium, Calcium und Magnesium 205. — Titrimetrische Bestimmung 177; in Eisenerzen 178. — Trennung, von Strontium 179; von Calcium 193, 206; von Calcium- und Magnesium-Ion 449. — Verwendung von Natriumrhodizonat zur titrimetrischen Bestimmung 177.

Bariumchromat, Bestimmung der Löslichkeit in destilliertem Wasser von 100° und in wäßrigen kochenden Lösungen von Kaliumchlorid 177.

Bariumsulfat, Trennung von Bleisulfat 179.

Basen, organische, Bestimmung in Berginisierungsöl 363.

Base-Säure-Messungen 51.

Baumwolle, mercerisierte, Erkennung mit Hilfe des Fluorescenzmikroskops 368.

Bechergläser, Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Inhaltes 429.

Behältnisse, Feststellung des Sauberkeitsgrades 98.

Bekleidungsleder, farbiges, Prüfung auf die Gegenwart von Reizstoffen 371.

Belladonna-Extrakte, Bewertung mit Hilfe der Capillaranalyse 303.

Benetzbarkeit, Apparat zur Messung in quellbaren und porösen Stoffen 427.

Benzoesäure, Vorkommen im Wein 208. — Bestimmung, neben Maleinsäureanhydrid 89; neben Phthalsäureanhydrid und Phthalsäure 89; bei Gegenwart von Salicylsäure 303. — Schmelzpunkt 61.

Benzol, Bestimmung, in Lösungsmittelgemischen 294; in der Luft 294.

Benzophenon, Schmelzpunkt 61.

Berginisierungsöl, Bestimmung der organischen Basen 363.

Bernsteinsäure, Nachweis neben Schlafmitteln der Barbitursäurereihe in toxikologischen Fällen 380. — Bestimmung in Wein und vergorenen Flüssigkeiten 209.

Betriebsstoffe 362.

Bichromat-Ion, jodometrische Mikrobestimmung in kleinen Konzentrationen 414.

Bichromatlösungen, Farbreaktion mit m-Phenylendiamin 284.

Bienenwachs, Nachweis bei Ölbilduntersuchungen 221.

Bilder, Stand der naturwissenschaftlichen Bilderuntersuchung 221. — Untersuchung mit der Analysenquarzlampe 221.

Bindemittel, Nachweis bei Bilduntersuchungen 221.

Biologische Flüssigkeiten, Nachweis und Bestimmung der Citronensäure 86.

Bitumen 360. — Nachweis von Pech und Teer 361. — Trennung aus den bituminösen Albertasanden durch heißes Wasser 361. — Verwendung

von Soxhletapparaten bei der Bestimmung des freien Kohlenstoffs im Bitumen 341.
Bituminöse Albertasande, Trennung von Bitumen durch heißes Wasser 361.
Bituminöse Stoffe, Unterscheidung 361.
Blauholztinte, Nachweis von Chrom 383.
Blauschönung von Wein 214. — Mitreißen von Eiweiß bei der Blauschönung von Wein 217.
Blei, Bestimmung, mit Pikrolonsäure 152; im Stuhl 328; in Zinklegierungen 70; colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen in Lebensmitteln 92; Mikrobestimmung 159; neben Platin 162. — Vorkommen im Wein 215.
Bleiacetat, Reaktion mit Jod-Ionen 446.
Bleierz, Bestimmung der Kohlensäure 321.
Bleipikrolat, Zusammensetzung 153. — Löslichkeit 156.
Bleisulfat, Trennung von Bariumsulfat 179.
Bleiweiß, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Blende, abgeröstete, Bestimmung von Calcium und Magnesium 195.
Blut, Nachweis kleinster Spuren 381; von Kohlenoxyd 381. — Bestimmung, von Alkohol 382; des Glycerins 239.
Boden, Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure 360. — Untersuchung 360. — Apparatur für colorimetrische Untersuchungen 360.
Bodenkundliche Arbeiten, Anwendbarkeit der Ultrafiltration 358.
Bodensatz, Nachweis in Tinte und Schriftzügen 384.
Boraxlösung, konz., als Schutz gegen und bei Verätzungen der Haut 370.
Borneol, Farbreaktion 357.
Borsäure, Vorprüfung 451, 452.
Brechungsvermögen fester Körper, Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung nach dem Einbettungsverfahren 66.
Brechungszahl, Bestimmung im Honig 96.
Brenztraubensäure, Reaktion, mit o-Oxydiphenyl 325; mit p-Oxydiphenyl 326. — Nachweis 325.
Briefumschläge, Untersuchung 384.
Brom, Analyse eines Gemisches von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyankalium 286.
Bromsäure, Vorprüfung 452.
Bromwasserstoffsäure, Vorprüfung 452.
Brot, Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber 379.
Brühe, gerbstoffhaltige, Messung der Säurestufe mit der Glaselektrode 52.
Buche, Schädigungskoeffizient 302.
Büretten, Kalibrierung 268. — Reinigung 436.
Butadien-1,3, Bestimmung 356.
Butter, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Butterfett, Nachweis von Diacetyl 218. — Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl 218.
Buttersäure, Bestimmung neben Propionsäure und Essigsäure 87. — Teilungskoeffizient zwischen Äthyläther und Wasser 87. — Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
n-Butylalkohol, Farbnachweis 292.
2,3-Butylenglykol, Vorkommen in Wein und Essig 210.

Cadmium, Reaktion mit Allyljodidhexamminlösung 285. — Bestimmung, mit Chinaldinsäure 400, 404, 406; in Zinklegierungen 70; in galvanischen Bädern 314. — Trennung von Kupfer 407.
Caesium, Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448. — Trennung von Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Thallium-Ion 449. — Reagens zur Bestimmung und Trennung von Thallium und Rubidium 449.
Calcium, Nachweis 188; neben Strontium 188, 189; neben Barium, Strontium und Magnesium 205. — Bestimmung 190, 194; als Calciumoxalat in Gegenwart von Arsenat-Ion 190; durch Titration mit Alkali 184; neben Magnesium 185; in Kalksteinen 186, 201; in Magnesiumsalzen 191, 196; in abgerösteten Blenden 195. — Trennung, von Strontium 179, 182, 183, 193, 206; von Barium 193, 206; von Magnesium 194; von Barium- und Strontium-Ion 449. — Reagens für die Calciumoxalatfällung 188. — Apparat zur Bestimmung in Dolomiten 187.

Calciumcarbonat, volumetrische Bestimmung 206.
Calciumcitrat, Bestimmung der Citronensäure als Aceton 86.
Calciumoxalat, Fällung bei Gegenwart von Arsenat-Ion 190. — Adsorptions- und Peptisationsreaktion des Calciumoxalats für den Nachweis von Calcium neben Strontium 188.
Calciumsalze, funkenspektroskopische Bestimmung des Strontiums 179.
Calluna vulgaris. Auftreten von Thixotropie im Heidehonig von Calluna vulgaris 96.
Calorimetrie 267.
Campher, Farbreaktion 357. — Apparatur zur Bestimmung in Drogen 62.
Capillaraktivität, Bestimmung und Anwendung zur Prüfung ätherischer Öle 166.
Capillarelektrometer 436.
Caprinsäure, Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Capronsäure, Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Caprylsäure, Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Carbometer zur magnetischen Schnellbestimmung des Kohlenstoffgehaltes von gehärteten Stählen 428.
Carbonate, Mikrobestimmung der Kohlensäure 315.
Carbonsäuren, Farbreaktionen mit Aldehyden und Schwefelsäure 87.
Carborundum, Bestimmung, des wahren Siliciumgehaltes 102; des gesamten Siliciumgehaltes 103; des als Carborund gebundenen Siliciums 103.
Cellulose 363. — Bestimmung der Silberzahl 363.
Cellulosederivate 363.
Cellulosenitrate, Halbmikroverfahren zur Stabilitätsbestimmung 365.
Chinaldinsäure, Verwendung als analytisches Reagens 400. — Zurückgewinnung des Reagenses 413.
Chinasäure, Farbreaktion mit Naphthoresorcin 323.
Chinin, potentiometrische Bestimmung mit der Chinhydron-Elektrode 52.
Chlor, Analyse eines Gemisches von Kaliumchlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid 286. — Methodik der Chlorveraschung 327.
Chloralhydrat, Nachweis in Leichenteilen 377.
Chlorat, maßanalytische Bestimmung durch induzierte Reduktion bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator 385.
Chloride, Nachweis bei Schriftuntersuchungen 383.
Chlorsäure, Vorprüfung 452.
Chlorveraschung 327.
Chlorwasserstoffsäure, Vorprüfung 452.
Cholestenon, Farbreaktion 357.
Cholesterin, Farbreaktion 357. — Schmelzpunkt 61.
Cholesterylene, Farbreaktion 357.
Chrom, Nachweis 283, 285; von Spuren in Eisen 284; in Blauholztinte 383; in mineralgegerbtem Leder 456. — Trennung, von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen 447; von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel 447.
Chromatlösungen, Farbreaktion mit m-Phenylendiamin 284.
Chromierungsbäder, Bestimmung verschiedener Metalle 292.
Chromsäure, Vorprüfung 452.
Chromstahl, Bestimmung des Schwefels 80.
Cinchonidin, potentiometrische Bestimmung mit der Chinhydron-Elektrode 52.
Cinchonin, potentiometrische Bestimmung mit der Chinhydron-Elektrode 52.
Cinnamoylcocain, Bestimmung in Cocablättern 110.
Citronensäure, Nachweis mittels der biologischen Farbreaktion 86. — Nachweis und Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 86. — Bestimmung, als Aceton 86; im Calciumcitrat 86. — Vorprüfung 452.
Cocablätter, Bestimmung des Alkaloids 110.
Cocain, Nachweis in Gegenwart von Novocain mit Hilfe von Kobaltrhodanid 111. — Nachweis und Bestimmung in Gemengen mit Novocain 110. — Bestimmung 109; in Cocablättern 110; Bestimmung der Zersetzung von Cocainlösungen beim Sterilisieren und Lagern 112. — Erkennung in Gemischen mit seinen Abkömmlingen 111.

Cyan, Analyse eines Gemisches von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyankalium 286.
Cyanid, freies, Bestimmung in Messingbädern 291.
Cyan-Ion, Nachweis 286.
Cyanwasserstoffdurchgasungen, Apparatur zur Bestimmung 277.
Cyanwasserstoff-Luftgemische. Herstellung von Cyanwasserstoff-Luftgemischen bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes für toxische Untersuchungen bei konstanter Temperatur im Laboratoriumsmaßstab 429.
Cyanwasserstoffsäure, Vorprüfung 452.
Cycloparaffine. Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.

Dämpfe. Apparatur zur Bestimmung des Absorptionsvermögens fester Körper für Dämpfe 421.
Dampfdruck, Bestimmung 61. — Messung kleiner Dampfdrucke mittels des Vakuskops 61. — Drehwaagenmethode zur Messung kleiner Dampfdrucke 62. — Bestimmung bei der Analyse kleiner Mengen flüchtigen Materials 175.
Deckelstopfen. Zugapparat Glasex zum Lösen von Deckelstopfen auf Reagenzienflaschen 425.
Deckenproben vom Straßenbau, Extraktion unter Verwendung von Soxhletapparaten 341.
Destillation 63, 438. — Beschreibung der Entwicklung der Methoden zur exakten fraktionierten Destillation von Flüssigkeiten und verflüssigten Gasen 63. — Apparat für die Destillation von Quecksilber 438. — Destillationsapparat für Wasser mit Speisewasser-Mengenregler und Vorwärmer 438. — Apparat zur fraktionierten Destillation von organischen Flüssigkeiten 439. — Destillationsapparat aus Kupfer für chemisch-technische Laboratorien 439. — Präzisions-Destillierapparat 439. — Apparatur aus Metall für Mikrodestillationen, bezw. Sublimationen 440. — Fraktionierte Destillation niedrigsiedender Flüssigkeitsgemische, wie von Wasser-Alkoholgemischen 441. — Aufsatz für fraktionierte Destillationen 441. — Überblick über die Grundlagen und praktische Durchführung der exakten fraktionierten Destillation 440. — Siehe auch unter Vakuumdestillation.
Destillationsapparatur aus Kupfer für chemisch-technische Laboratorien 439.
Destillationsessig, Gehalt an Ameisensäure 91.
Destillierapparat 274.
Destillierkolonnen. Temperatur- und Druckmeßgeräte und Regulatoren für Destillierkolonnen 63.
Diacetyl, Nachweis in Fetten 218.
Diäthyl-acetylenyl-carbinol, Bestimmung 356.
Diallyl, Verbrennungswärme 267.
n-Dibutylphthalat zum Füllen von Manometern 433.
p-Dichlorbenzol, Apparatur zur Bestimmung in Drogen 62.
Dichlorfluormethan, Bestimmung 280.
Dichloridfluormethan, Bestimmung 280.
Dichte, Messung 261.
Differentialebullioskop mit Dephlegmator, Anwendung, zur Bestimmung von Siede- und Kondensationstemperaturen 64; zur Bestimmung von kleinen Mengen an Verunreinigungen in Lösungsmitteln 442.
Differenzzahl 458.
Diffusion 65.
Diffusionskonstante, Messung 445.
α-Dihydroergosterin, Nachweis in Ergosterin aus Weizen 358.
Dolomit, Bestimmung des Magnesiums 199, 204. — Apparat zur Bestimmung des Calciums und Magnesiums 187.
Drehwaagenmethode zur Messung kleiner Dampfdrucke 62.
Drogen, Apparatur zur Bestimmung von festen flüchtigen Substanzen 62.
Druck, osmotischer, Apparat zur Bestimmung von kolloiden Lösungen 65.
Druckapparat, zum Lockern festgefrorener Hähne 270; zum Lösen festsitzender Hähne 425.
Druckhydrierung von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen im Laboratorium 102.

Druckmeßgeräte für Destillierkolonnen 63.
Druckregler für Vakuumdestillationen 440.
Durchflußextraktor 340.
Durchgasungen, Apparatur zur Bestimmung 276, 277.

Ebullioskopie 64.
Ebullioskopische Methode, Anwendung von Aceton zur Bestimmung des Wassergehaltes 65.
Edelmetalle 351.
Eichen von Gewichtssätzen 165.
Eier. Nachweis von gewaschenen, abgeschabten und geölten Eiern 100.
Einhalt, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Einheitsschliffe 424.
Eisen, Nachweis 283, 284; von Spuren Chrom in Eisen 284; in mineralgegerbtem Leder 456. — Bestimmung, mit Chinaldinsäure 404; colorimetrische Bestimmung mit Chinaldinsäure 400, 412; des Schwefels 71, 75, 80, 85; des Phosphors 73; in Chromierungsbädern 292; in Zinklegierungen 70; in Zinn-Eisengemischen 359. — Trennung, von Aluminium, Chrom und Mangan 446; von Aluminium, Chrom und Zink 447. — Apparatur zur Bestimmung des Schwefels 75.
Eisenerze, Bestimmung des Bariums 178.
Eisensalze, Farbreaktion mit m-Phenylendiamin 284.
Elastizitätsmodul. Elastometer zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Leim- und Gelatinegallerten 428.
Elastometer zur Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls von Leim- und Gelatinegallerten 428.
Elementaranalyse zur Bestimmung von Halogenen und Stickstoff und zur Identifizierung organischer Substanzen 244. — Apparatur zur Elementaranalyse 246. — Verbrennungsapparaturen 430.
Emulsionen, Handkneter für die Herstellung im Laboratorium 271. — Verwendung von Soxhletapparaten bei der Bestimmung des Wassers in Emulsionen 341.
Enolform, Nachweis in organischen Verbindungen 357.
Enteisenung von Wein 217.
Enteiweißungsmittel. Verwendung kolloidaler Zirkonsäure als Enteiweißungsmittel 171.
Entwicklungsapparat zur quantitativen Bestimmung von Kohlensäure und Sulfidschwefel 270.
Erdalkalicarbonate, volumetrische Bestimmung 206. — Trennung und Identifizierung 205.
Erdalkalimetalle 177. — Nachweis nebeneinander 205. — Volumetrische Bestimmung 206. — Trennung und Identifizierung 205.
Erdböden, das „Pachimeter" als Materialprüfgerät 435.
Erdnuß, Gehalt an Phytin 220.
Ergosterin. Nachweis von α-Dihydroergosterin in Ergosterin aus Weizen 358. — Farbreaktion 357.
Erica tetralix. Auftreten von Thixotropie in Heidehonig von Erica tetralix 96.
Erweichungspunkt, Bestimmung als Betriebsmethode der Paraffinbewertung 361.
Erze, Bestimmung, des Magnesiums 199; von Arsen, Antimon, Zinn und Zink 288. — Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben 434.
Essenzessig, Darstellung der Anforderungen 91.
Essig 90. — Vorkommen von 2,3-Butylenglykol und Acetylmethylcarbinol 210. — Darstellung der Anforderungen 91.
Essigessenz, Darstellung der Anforderung 91.
Essigsäure, Bestimmung neben Buttersäure und Propionsäure 87; potentiometrische Bestimmung 52; neben Salzsäure 52; in Schwefelsäure 88; in Wolle 366. — Vorprüfung 451, 452. — Teilungskoeffizient zwischen Äthyläther und Wasser 87. — Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Essigsäureanhydrid, Bestimmung 143.
Eucalyptol, Farbreaktion 357.
Eutektische Zweiphasensysteme, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 65.
Exsiccatoren, Verwendung von Bimssteinstücken zur Verhinderung des Schwabbelns der Schwefelsäure 435. — Festhalten der Porzellaneinsätze 435.

Extraktion 339. — Vorrichtung zur Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen 339. — Apparat zur Extraktion kleiner Mengen biologischer Flüssigkeiten 339. — Extraktionsapparat für kleine Substanzmengen 340. — Extraktion mit einem Lösungsmittel in der Kälte 341. — Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.
Extraktionsapparat 340; für kleine Substanzmengen 340; für große Extraktionsmengen 340. — Schnellextraktionsapparat als Durchflußextraktor 340.

Fällungsgebiet von Aluminiumhydroxyd 3.
Farben, Messung des Abreibwiderstandes 222.
Farbenindustrie, Bedeutung der Luminescenzanalyse 224.
Farbstoffe, substantive, Bestimmung der Fähigkeit, auf Fasern aufzuziehen, 103. — Prüfung der Walkechtheit 365.
Fasern, Bestimmung der Fähigkeit von substantiven Farbstoffen, auf Fasern aufzuziehen, 103.
Ferricyanwasserstoffsäure, Vorprüfung 451.
Ferrisalze, induzierte Reaktion mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ bei Gegenwart von Zink 44, 46.
Ferrocyanidkomplexe 448.
Ferrocyanwasserstoffsäure, Vorprüfung 451.
Ferrosalze, Bestimmung mit Chinaldinsäure 404. — Induzierte Reaktion mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ bei Gegenwart von Zink 44, 46.
Fette, Nachweis von Diacetyl 218. — Bestimmung, der Reichert-Meißl-Zahl 217; der Jodzahl 218; in Butter, Margarine, Fleisch, Wurst, Käse, Eiinhalt, Zuckerwaren und kondensierter Milch 270; des Gehaltes in Leder 452, 455; in den für die Gerberei verwendeten Produkten und in den gegerbten Produkten 455. — Untersuchung 217. — Ketonnachweis 290. — Verderben und Ketonigwerden 290. — Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Extraktion von Fetten 443.
Fettsäuren, oxydierte, Nachweis und Bestimmung in Garnen und Kreppgeweben 367. — Niedere, Verteilungsmethode zur Bestimmung von Gemischen 87. — Feste und flüssige, Trennung 217. — Konstante zur Berechnung der Polymerisation 265. — Schüttelkolben zur Bestimmung in Seife 271.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in Mehl und anderem feinverteiltem Material 101; in Luft 278.
Filter, wiederholt verwendbare, Herstellung 338.
Filtertiegel mit Bodenplatte aus porösem Porzellan für analytische Bestimmungen 338.
Filtration 338.
Filtriergerät 339.
Fingernägel, Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.
Fixierbäder, potentiometrische Bestimmung 52.
Flaschen, Feststellung des Sauberkeitsgrades 98.
Flaschenweine, chemische Vorgänge beim Lagern 213.
Fleisch, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Fließ- und Viscositätsprüfer 346.
Flüchtige Lösungsmittel, Wiedergewinnung bei der Extraktion von Ölen und Fetten 443.
Flüchtige Säure, Bestimmung im Wein 209.
Flüssigkeiten, biologische, Nachweis und Bestimmung der Citronensäure 86. — Vergorene, Bestimmung der Bernsteinsäure 209. — Vergleichsversuche zwischen der Stokesschen Methode und der Pendelschwingungsmethode zur Bestimmung der Viscosität von Flüssigkeiten 346. Vorrichtung zur Extraktion größerer Mengen 339. — Apparat zur Extraktion kleiner Mengen biologischer Flüssigkeiten 339. — Exakte fraktionierte Destillation 63. — Organische, Apparatur zur fraktionierten Destillation 439.
Flüssigkeitsaufnahme, von quellbaren und porösen Stoffen, Apparat zur Messung 427.
Flüssigkeitsgemische, binäre, Bestimmung der Trennbarkeit 439. — Niedrigsiedende, fraktionierte Destillation 441.

Fluidextrakte, Bewertung mit Hilfe der Capillaranalyse 302.
Fluor, toxikologischer Nachweis 381. — Colorimetrische Bestimmung in Wasser mit Hilfe der Ferrirhodanidmethode 107. — Fällung als Bleichlorofluorid 225, 226.
Fluorescenz von Zinkoxyd verschiedener Darstellungsart, Ursache und Intensität 348.
Fluorescenzintensität, Messung 93.
Fluorid, potentiometrische Bestimmung 56. — Einfluß auf die Reduktion von Permanganat durch Salze des dreiwertigen Antimons 445.
Fluor-Ion, Vorprüfung 451.
Fraktionier-Aufsatz 441.
Fruchtsäfte, Bestimmung der Milchsäure 208.

Gärungsessig, Darstellung der Anforderungen 91.
Gärungsflüssigkeiten, Bestimmung der Propionsäure 88.
Gallertfestigkeit, Elastometer zur Bestimmung der Gallertfestigkeit von Leim- und Gellatinegallerten 428.
Galmei, Bestimmung von Calcium und Magnesium 196.
Galvanische Bäder, Bestimmung, von Kupfer 311; von Zink 313; von Cadmium 314; von freier Schwefelsäure 311.
Garne, Nachweis und Bestimmung oxydierter Fettsäuren 367.
Gasanalyse 274.
Gasbürette, Ausführungsform für die Bestimmung der Wirksamkeit von Katalase 423.
Gasdichte. Vergleich von Gasdichten mit der Methode der im Gleichgewicht befindlichen Gassäulen 278.
Gase, Bestimmung der Aufnahmefähigkeit 422. — Vorrichtung zur Entfernung von festen Teilchen aus strömenden Gasen 280. — Umwälzpumpe für Gase in einem geschlossenen Kreislauf 271. — Verflüssigte, exakte fraktionierte Destillation 63. — Quecksilberglockengasometer für absolut reine Gase 432. — Apparat zur Bestimmung des Absorptionsvermögens fester Körper für Gase 421.
Gaskonzentrationen, Messung zur Kontrolle von Vergasungen 275. — Apparatur zur Messung 276.
Gasolin, Bestimmung des Gummis 362.
Gasströme, langsame, Messung 358.
Gaswaschflaschen, Untersuchungen über ihre Wirksamkeit 423.
Gefäße, Paraffinieren 272.
Gefrierpunkt wäßriger Lösungen, Bestimmung 266. — Apparatur zur Bestimmung mit einfachen Hilfsmitteln 266.
Gelatine, Nachweis in Milcherzeugnissen 100.
Gelatinegallerte, Elastometer zur Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls 428.
Gelsemiumpräparate, Bestimmung der Alkaloide 372.
Gelsemium sempervirens, Bestimmung der Alkaloide 372.
Gemische, azeotrope, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 65.
Geräte zum Arbeiten mit wasserempfindlichen Substanzen 163.
Gerbereiprodukte, Bestimmung der Fettsubstanz 455. — Untersuchung 452.
Gerbstoffhaltige Brühe, Messung der Säurestufe mit der Glaselektrode 52.
Gerbungsart mineralgegerbten Leders, Nachweis in kleinen Ledermengen 456.
Gesteine, Trennung und Bestimmung der kleinen Mengen Strontium neben viel Calcium und kleinen Mengen Barium 179, 180. — Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben 434.
Gewebefärbungen, Beurteilung der Veränderungen 365.
Gewichte, Eichen 165.
Gewichtseichung 165.
Gewichtspipette zum mehrfachen Abmessen eines gleichen Volumens 437.
Gewichtsprozente, graphische Methode zur Umrechnung in Atomprozente 260.
Gewichtssätze, Eichen 165.
Gezuckerte Weine, Unterscheidung von Naturweinen 211.
Gießereiroheisen, Bestimmung des Schwefels 84.
Gifte, pharmakologischer Nachweis 377.
Glaselektroden 50; aus Spezialglas 51. — Messung der Änderung der p_H-Werte bei Zusatz von Natronlauge zu Lösungen der verschiedensten Quecksilbersalze mit der Glaselektrode 51.

Glasex, Zugapparat zum Lösen von Deckelstopfen auf Reagenzienflaschen 425.
Glasflasche, Zerstörung durch Akkumulatorenschwefelsäure 271.
Glasfilter, Anwendungsmöglichkeiten 424.
Glashähne, Vorrichtung zum Lockern festsitzender Glashähne 425.
Glashahnbürette, Reinigung 436.
Glasschliffverbindungen. Lösung festsitzender Glasschliffverbindungen 425.
Glukuronsäure, Farbreaktion mit Naphthoresorcin 324.
Glycerin, Farbreaktion 235. — Nachweis 237.
Glycerinkomplexe, Anwendung in der Maßanalyse 311.
Glycerinsäure, Reaktion mit Naphthoresorcin 323. — Nachweis 323.
Gold, Verhalten zu Platinmetallen in Treibhitzen von 1100—1200° C 351, 352.
Goldprobe, Einfluß der mechanisch-thermischen Vorbehandlung des Probenkorns auf den Silberrückhalt des Goldes 351. — Dokimastische Goldprobe 351.
Grenzflächenspannung, Messung 57. — Grenzflächenspannung flüssig/flüssig, Messung mit dem Stalagmometer 57.
Gruppen, Nachweis der Anionen des Filtrats der zweiten Gruppe 286. — Trennungsgang der letzten drei Gruppen der Kationen unter Ausschaltung von Schwefelammonium 284.
Gummi, Bestimmung in Gasolin 362. — Herstellung eines gegen Wasserdampf beständigen, haltbaren Gummirings 429.
Gummiring, Zusammensetzung eines gegen Wasserdampf beständigen, haltbaren Rings 429.

Haare, gefärbte, Nachweis von Metallen 383. — Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.
Hähne, festgefrorene, Druckapparat zum Lockern 270. — Festsitzende, Lösen mittels Druckapparats 425.
Hämatit, Bestimmung des Schwefels 84.
Hämoglobinlösungen, Bestimmung des osmotischen Koeffizienten von Natriumchlorid 60.
Härte, Ermittlung im Wasser 185.
Hahnfett, Eigenschaften und Darstellung 431.
Halogene, Mikrobestimmung in organischen Substanzen 244, 249.
Handkneter für die Herstellung von Emulsionen im Laboratorium 271.
Handvakuumpumpe für Mikrofiltrationen 424.
Hanf, Gehalt an Phytin 220.
Harnsäure, Nachweis mit der Murexidreaktion 375.
Hartmetall „Widia" für chemische Zwecke 434.
Harztest, Bestimmung in Motortreibstoffen 363.
Haut, Boraxlösung als Schutz gegen und bei Verätzungen 370.
Hautschädigende Stoffe, Nachweis in gefärbtem Leder (Hutleder) 370.
Hautsubstanz, Bestimmung im Leder 452.
Heidehonig, Auftreten von Thixotropie 96.
Heidelbeersaft, Nachweis 212.
Heizwert, unterer, Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung 267.
n-Heptan, Isolierung und Bestimmung in Midcontinent-Rohöl 101.
Herdbrenner, Prüfapparat 430.
Herzgase, Nachweis von Sauerstoff mit Stickoxyd 275.
Hexabromidzahl, Bestimmung in Ölen 219.
Hochdruckapparatur zur Durchführung von Reaktionen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und höherem Druck 272.
Hochtrocknung von Luft 358.
Hochvakuumfett 431.
Holocain, Reaktion 111.
Holzölartige Anteile, Bestimmung in Lackprodukten 224.
Holzschliff, Siebanalysen mit Untertrennung in Holzmehl und gröbere Fraktionen verschiedener Faserlängen 359.
Homöopathische Aconitum- und Gelsemiumpräparate, Bestimmung der Alkaloide 372.
Honig, Untersuchung 95. — Untersuchung, des Wassergehaltes 96; der Viscosität 96. — Ausfall der Fieheschen Reaktion bei Mel depuratum 95.
Humussäuren, Bestimmung in den Ligniten 363. — Kolloidgelöste, Filtration 359.

Hutleder, Prüfung auf hautschädigende Stoffe 370.
Hydrate der Perchlorsäure und des Magnesiumperchlorats 273.
Hydrazine, Reaktion 354.
Hydrocellulose, Reaktion zur Unterscheidung von Oxycellulose 364.
Hydroxyde, Untersuchungen über die Fehlermöglichkeiten bei der Fällung mit Ammoniak 282.
Hypophosphit, Bestimmung in Pflanzenmaterial 297, 298.
Hyposulfit ($Na_2S_2O_4$), Bestimmung 102.

Immersionsflüssigkeiten zur Bestimmung des Brechungsvermögens fester Körper nach dem Einbettungsverfahren 66.
Indikatorelektroden, Verwendung von Silberelektroden 37, 39.
Indol, Farbreaktion 354.
Injektionsarzneien, Untersuchungen 112.
Ionen, Nachweis mit Hilfe der Katalyse 168.
Iridium (4), potentiometrische Bestimmung 54. — Trennung von Rhodium 352. — Verhalten von Iridium und Gold enthaltenden Körnern in der Treibhitze 352. — Schmelztemperatur 272.
Isoamylalkohol, Farbnachweis 292, 294.
Isobutylalkohol, Farbnachweis 292.
Isoleucin, Untersuchung und Identifizierung 65.
Isopropyl - acetylenyl - carbinol - Bestimmung 356.
Isotope, Bestimmung der Zahl nach der magneto-optischen Analysenmethode 58.

Jod, Nachweis in Leichenteilen 377. — Analyse eines Gemisches von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyankalium 286. — Apparat zur Bestimmung in organischen Materialien 269. — Zusatzverbrennung bei der Bestimmung in organischen Produkten 95.
Jodat-Ion, jodometrische Mikrobestimmung in kleinen Konzentrationen 414.
Jodcolorimetrie der Stärke 94, 95.
Jodide, mikrochemische Titration, auch neben anderen Halogenen 240.
Jod-Ion, Nachweis 286. — Reaktion mit Bleiacetatlösungen 446.
Jodsäure, Vorprüfung 452.
Jodwasserstoffsäure, Vorprüfung 452.
Jodzahl, Bestimmung in Fetten 218.

Käse, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Kaffein, Nachweis mit der Murexidreaktion 374.
Kalibrierung von Büretten 268.
Kalium, Reaktion mit 5-Nitro-6-chlortoluol-3-sulfonsäure 285. — Bestimmung in Wein 206. — Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448. — Trennung, von Magnesium bei Metallanalysen 204; von Ammonium-, Rubidium-, Caesium- und Thallium-Ion 448; von Ammonium-, Caesium-, Rubidium- und Thallium-Ion 449.
Kaliumbicarbonat, Bestimmung der Kohlensäure 321.
Kaliumbromid, Analyse eines Gemisches von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid 286.
Kaliumchlorat, maßanalytische Bestimmung durch induzierte Reduktion bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator 387.
Kaliumchlorid, Analyse eines Gemisches von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid 286.
Kaliumcyanid, Analyse eines Gemisches von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid 286.
Kaliumjodid, Analyse eines Gemisches von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und -cyanid 286.
Kalkspat, Bestimmung der Kohlensäure 321.
Kalkstein, Bestimmung von Calcium und Magnesium 186, 201.
Katalase, manometrische Bestimmung 173. — Gasbürette zur Bestimmung der Wirksamkeit von Katalase 423.
Katalyse, Anwendung zum Nachweis der Ionen 168.
Kationen, qualitative Analyse 280. — Trennungsgang der letzten drei Gruppen unter Ausschaltung von Schwefelammonium 284. — Trennung in einzelne Gruppen 446. — Quantitative Untersuchungen des Niederschlags unter Anwendung der verschiedensten Gemische der in Frage kommenden Kationen 447. — Verhalten von Phosphatpuffergemischen mit verschiedenen Kationen 444.

Keilpaar, Verwendungsmöglichkeit beim Aufstellen von Apparaten 426.
Kesselwasser, Nachweis und Bestimmung von Phosphaten 105. — Untersuchung 105.
Ketonigwerden von Fetten 290.
Kiefer, Schädigungskoeffizient 302.
Kiese, Fehlerquelle bei Schwefelbestimmungen 287.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Vorprüfung 451.
Kieselsäure, Bestimmung in Silicaten 359. — Vorprüfung 452. — Zerstörung der Lunge mit Perchlorsäure bei der Bestimmung von Kieselsäureablagerungen in der Lunge 379.
Kipp-Pipette 437.
Klebfestigkeit, Normenvorschriften zur Bestimmung von Leimen der National Association of Glue Manufacturers 347.
Kleinschüttelmaschine „Tromolo" 432.
Kobalt, Nachweis 284. — Bestimmung 285; gravimetrische und volumetrische Bestimmung als Kobaltcalciumferrocyanid 450; in Magnetstahl und Schnelldrehstahl 354. — Trennung, von Nickel 283; von Aluminium, Chrom und Mangan 446; von Aluminium, Chrom und Zink 447. — Steigerung der Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktion mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ 44.
Kobaltstahl, Bestimmung des Schwefels 80.
Koeffizient. Bestimmung des osmotischen Koeffizienten von Natrium in Lösungen von Natriumhämoglobinat 60; von Natriumchlorid in Hämoglobinlösungen 60.
Körper, poröse, Bestimmung des spezifischen Gewichts 261, 263; Bestimmung des spezifischen Gewichts von Körpern, die bei Zimmertemperatur starr, hochviscos oder salbenartig sind und Luft oder Wasser eingeschlossen enthalten 265. — Apparatur zur Bestimmung 262, 264. — Oberflächenaktive, Apparat zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit für Lösungsmitteldämpfe bei statischen Versuchen 422. — Feste, Apparatur zur Bestimmung des Absorptionsvermögens für Gase und Dämpfe 421. — Feste, Immersionsflüssigkeit zur Bestimmung des Brechungsvermögens nach dem Einbettungsverfahren 66.
Körperflüssigkeiten, Bestimmung des Glycerins 239.
Kohle, Bestimmung des spezifischen Gewichts mit dem Pyknometer 264.
Kohlendioxydgenerator 420.
Kohlenoxyd, Nachweis im Blut 381. — Bestimmung von Spuren in Äthylen 356. — Gasanalytische Untersuchungen bei Kohlenoxydvergiftungen beim Atmungsnachweis 274.
Kohlenoxydvergiftungen, gasanalytische Untersuchungen 274.
Kohlensäure, Vorprüfung 451. — Mikrobestimmung, in Carbonaten 315; in Morogoroerz-Verwitterungsprodukten 322. — Apparat zur Bestimmung 317. — Entwicklungsapparat zur quantitativen Bestimmung 270. — Apparat zur gewichtsanalytischen Bestimmung 420.
Kohlensäureabsorption 358.
Kohlenstoff, Bestimmung in organischen Substanzen 245, 252, 254; magnetische Schnellbestimmung in gehärteten Stählen mit dem Carbometer 428. — Freier, Verwendung von Soxhletapparaten zum Auswaschen von Filtern bei der Bestimmung des Gehaltes an freiem Kohlenstoff im Bitumen 341.
Kohlenwasserstoffe 101. — Aromatische, ungesättigte und naphthenische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102. — Feste und flüssige, Druckhydrierung im Laboratorium 102. — Aromatische, Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.
Kohlrauschsche Zuckerflaschen für Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs 428.
Koks, Bestimmung des spezifischen Gewichts 263.
Kolloidchemische Arbeiten, Anwendbarkeit der Ultrafiltration 358.
Kolloide, anorganische, Rationalisierung der Methoden zur chemischen Analyse 359. — Studium und Natur der in Abwasser vorhandenen Kolloide 107.

Kolloide Lösungen, Apparat zur Bestimmung des osmotischen Druckes 65.
Kondensationstemperaturen, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 64.
Kondensmilch, Nachweis von Gelatine 100.
Konservesalz, Bestimmung von Natriumnitrit 291.
Konservierung von Leichenteilen, Wirkung bei der Untersuchung auf Chloralhydrat, Phenol und Jod 377.
Korund. Umwandlungstemperatur von γ-Aluminiumoxyd in Korund 134.
Kot, Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.
Krankheiten des Portweins 213.
Krapplack, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Kreppgewebe, Nachweis und Bestimmung oxydierter Fettsäuren 367.
Kryoskopie 265. — Gefrierpunktskonstante zur Berechnung der Polymerisation von Fettsäuren 265.
Kupfer, Nachweis 168; in gefärbten Haaren 383. — Reaktion 281. — Bestimmung 285; als Glycerinkomplex im Kupfergalvanoplastikbad 311; mit Chinaldinsäure 400, 403, 405; bei Gegenwart von Phosphorsäure, Arsensäure und arseniger Säure 410; in Chromierungsbädern 292; in Verzinnungen 359; in Zinklegierungen 68; potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen in Nickelbädern und in Natriumsulfat-Lösungen 57. — Trennung, von Cadmium 407; von Blei 409; von Mangan, Nickel und Kobalt 409. Ausscheidung aus gärenden Traubenmosten 213. — Steigerung der Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktion mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ 44.
Kupferbruch, Bestimmung in Wein 216.
Kupfergalvanoplastikbad, Bestimmung des Kupfers 311.
Kupfersalze, Farbreaktion mit m-Phenylendiamin 284.
Kurzschlußofen, elektrischer, zur Bestimmung von Mineralschmelzpunkten in neutraler, oxydierender und reduzierender Atmosphäre 272.
Laboratoriumsapparat zur Ozonherstellung 419.
Laboratoriumseinrichtungen 435.
Laboratoriumskühlschrank 436.
Laboratoriums - Vakuum - Verdampf- und Destillier-Apparat 274.
Lackbestandteile, organische, Trimethylborat als Lösungsmittel für die Analyse 223.
Lacke, Nachweis von Nitrocellulose 223. — Messung des Abreibwiderstandes 222.
Lackindustrie, Bedeutung der Luminescenzanalyse 224.
Lackprodukte, Bestimmung der holzölartigen Anteile 224.
Lactongruppierung enthaltende Verbindungen, volumetrische Bestimmung 373.
Laurinsäure, Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Lebensmittel, colorimetrische Bestimmung kleiner Bleimengen 92.
Lebertran, Wert und Grenzen der chemischen Vitaminreaktionen 93.
Leder 365. — Nachweis der Gerbungsart mineralgegerbten Leders in kleinen Ledermengen 456; von Chrom 456; von Eisen 456; von Aluminium 456. — Bestimmung, von Wasser 453, 454, 455; der Fettsubstanz 455; von starken Säuren 457; der Säure 458, 461, 463; der freien Schwefelsäure in mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder nach fast siebenjähriger Lagerung 457; der freien Säure bei der Analyse von pflanzlichem Leder 460. — Analyse 452. — Apparat, zur Zerkleinerung des Leders für die Analyse 453; zur Bestimmung der Dichte 453. — Differenzzahl 458. — Säuregrad 458. — Gefärbtes, Prüfung auf hautschädigende Stoffe 370.
Legierungen, quantitative Bestimmung, mit Röntgenstrahlen 348; von Arsen, Antimon, Zinn und Zink 288.
Leichenteile, Konservierung 377. — Vorkommen von Äthylenbernsteinsäure und Nachweis von Schlafmitteln der Barbitursäurereihe neben Bernsteinsäure in toxikologischen Fällen 380.

Leichtöle, Bestimmung, von aromatischen, ungesättigten und naphthenischen Kohlenwasserstoffen 102; der Naphthene 102.
Leim, Bestimmung der Viscosität 347. — Normenvorschriften zur Bestimmung der Viscosität und Klebfestigkeit von Leimen der National Association of Glue Manufacturers 347.
Leimgallerte, Elastometer zur Bestimmung der Gallertfestigkeit und des Elastizitätsmoduls 428.
Leinölfarben, weiße, Vorschriften für die systematische Analyse 224.
Leucin, Untersuchung und Identifizierung 65.
Licht, kurzwelliges, Verwendung für qualitative chemische Untersuchungen 349.
Lignite, Bestimmung der Humussäuren 363.
Lithopone, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Lobelia-Alkaloide, Bestimmung 373.
Lobelin, Bestimmung in Drogen 373.
Lösungen, wäßrige, Bestimmung des Gefrierpunktes 266. — Wäßrige und proteinhaltige, Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung 59. — Kolloide, Apparat zur Bestimmung des osmotischen Drucks 65. — Apparatur zum Herstellen und Mischen von Lösungen mittels elektrischer Regelung 434.
Lösungsmittel, technische, Analyse 292. — Bestimmung, von Benzol in Lösungsmittelgemischen 294; von kleinen Mengen an Verunreinigungen mit dem Differentialebullioskop 442. — Flüchtige, Wiedergewinnung bei der Extraktion von Ölen und Fetten 443.
Lösungsmitteldämpfe. Apparat zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit oberflächenaktiver Körper für Lösungsmitteldämpfe 422.
Lösungsmittelgemische, Bestimmung von Benzol 294.
Lokalanaesthetika, Bestimmung 109.
Luft, Bestimmung, von Argon 278; der Feuchtigkeit 278; von Methylchlorid 279; von Benzol 294. - Apparat zur Bestimmung der Feuchtigkeit 278. — Hochtrocknung 358. — Einstellung eines beliebigen Luftfeuchtigkeitsgrades 358.
Luft-Cyanwasserstoffgemische. Herstellung von Cyanwasserstoff-Luftgemischen bestimmten Feuchtigkeitsgehaltes für toxische Untersuchungen 429.
Luftfeuchtigkeitsgrad. Einstellung eines beliebigen Luftfeuchtigkeitsgrades 358.
Luminescenzanalyse, Bedeutung für die Lack- und Farbenindustrie 224. — Verwendung des Callophaneapparates 349.
Lungengase, Bestimmung des Kohlenoxyds 275.

Madderlack, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Magnesit, Bestimmung, des Magnesiums 199; der Kohlensäure 321.
Magnesium, qualitativer Nachweis 197. — Bestimmung 285; gravimetrische und volumetrische Bestimmung 200, 449; titrimetrische Bestimmung 199; neben Calcium 185; in Gegenwart von freier Säure und von Alkalimetallen 198; colorimetrische Bestimmung 197; in Kalksteinen 186, 201; in abgerösteten Blenden 195; in Portlandzement und ähnlichen Materialien 200. — Fällung mit Oxychinolin und Titration des Oxinniederschlags in Dolomit, Magnesit, Erzen und Schlacken 199; in Zinklegierungen 69. — Trennung, von Barium- und Strontium-Ion 449; von Strontium 181; von Calcium 194, 195; von Kalium und Natrium bei Metallanalysen 204; von Zink 411. — Reagens zur Bestimmung des Caesiums und Trennung von Thallium und Rubidium 449. — Apparat zur Bestimmung in Dolomiten 187.
Magnesiumammoniumphosphat, Fällen und Glühen 203.
Magnesiumcarbonat, indirekte Bestimmung in Gegenwart von Calciumcarbonat 204.
Magnesiumperchlorat, Strukturformel der Hydrate 273. — Lösungswärme 273. — Verwendung als Trockenmittel (Anhydron) 274.
Magnesiumsalze, Bestimmung kleiner Mengen Calcium 191, 196.
Magnesiumsulfat, direkte Titration 445.
Magneto-optische Analyse 58. — Apparatur 58.

Magnetstahl, Bestimmung des Kobalts 354.
Maleinsäureanhydrid, Bestimmung neben Benzoesäure 89.
Mangan, Nachweis 283. — Trennung, von Zink 410; von Zink, Nickel, Kobalt und Eisen 447; von Aluminium, Chrom und Zink 447.
Mangansulfat, direkte Titration 445.
Manometer, Ausbildung zu Laboratoriumszwecken 433. — n-Dibutylphthalat für die Füllung von Manometern 433. — Manometer für Vakuumdestillationen 434.
Manoviscosimeter zur Messung der absoluten Zähigkeit von Ölen, Sirup, Melasse u. a. 345.
Margarine, Nachweis von Diacetyl 218. — Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Martinstahl, Analyse 72.
Massen, poröse, Bestimmung des wahren und des scheinbaren spezifischen Gewichts mit dem Volumenometer 261.
Maßanalyse, Anwendung von Glycerinkomplexen 311. — Ersparung der Rechnung 445.
Material, titanhaltiges, Bestimmung des Phosphors 329. — Flüchtiges, Analyse kleiner Mengen durch Bestimmung des Dampfdrucks und des Molekulargewichts während der Destillation 175. — Pflanzliches, Veraschen zur Bestimmung des Gesamtphosphors 299. — Organisches, Apparat zur Bestimmung des Jods 269.
Materialprüfgerät „Pachimeter" für Ton, Erdböden, Mehl und ähnliche Materialien 435.
Mehl, Bestimmung der Feuchtigkeit 101. — Von schwarzem Senf, Untersuchung der Fluorescenz 92. — Das „Pachimeter" als Materialprüfgerät 435.
Melasse. Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Melasse 345.
Mel depuratum siehe unter Honig.
Meniskuskorrekturwerte für Wasser 445.
Messingbäder, Bestimmung des freien Cyanids 291.
Meßflaschen, Herstellung 438.
Metallanalyse, Trennung des Magnesiums von Natrium und Kalium 204.
Metalle, Nachweis in gefärbten Haaren 383. — Bestimmung, des Gehaltes von Metallpulvern an reinem Metall 442; in Chromierungsbädern 292. — Zweiwertige, Trennung von den mehrwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe 3. — Der Ammonsulfidgruppe, Trennung 446; der Schwefelammoniumgruppe, analytische Trennung 283. — Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben 434.
Metallpulver. Bestimmung des Gehaltes von Metallpulvern an reinem Metall 442.
Metallsalze, anorganische, Reaktion mit m-Phenylendiamin 284.
Metaphosphat, Bestimmung in Pflanzenmaterial 297, 298.
Metaphosphorsäure, Vorprüfung 451.
Methyl-äthyl-acetylenyl-carbinol, Bestimmung 356.
α-Methyl-β-äthylacrolein, Verbrennungswärme 267.
Methylalkohol, Farbreaktion 293. — Anwendung in der Ebullioskopie zur Bestimmung des Wassergehaltes 65.
Methylchlorid, Bestimmung in Luft 279.
Methylcyclohexan, Isolierung und Bestimmung in Midcontinent-Rohöl 101.
β-Methylstyrol, Verbrennungswärme 267.
Midcontinent-Rohöl, Isolierung und Bestimmung von n-Heptan und Methylcyclohexan 101.
Mikroanalyse, qualitative, Bedeutung des Ammoniumacetats 281.
Mikrodestillationen, Vorrichtung aus Metall (Messing, Nirosta o. a.) 440.
Mikroelementaranalyse, organische 316.
Mikrofiltrationen mit Hilfe einer Handvakuumpumpe 424.
Mikrophotometer, lichtelektrisches, mit Halbleiterphotozelle und synchronschreibender Registriereinrichtung 349.
Mikropyrometer, objektives 348.
Mikro-Saybolt-Type-Viscosimeter in Metallausführung 345.
Mikroskopheiztisch zur Beobachtung und Schmelzpunktsbestimmung im durchfallenden und auffallenden Licht 271.

Milch, kondensierte, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Milcherzeugnisse, Nachweis von Gelatine 100.
Milchsäure, Reaktion, mit p-Oxydiphenyl 324; mit o-Oxydiphenyl 325. — Nachweis 324. — Bestimmung, im Wein 208, 209; in Fruchtsäften 208. — Teilungskoeffizient zwischen Äthyläther und Wasser 87.
Mineralien, Nachweis des Magnesiums 197. — Quantitative Bestimmung, mit Röntgenstrahlen 348; des Arsens 288.
Mineralschmelzpunkte, Bestimmung in neutraler oxydierender und reduzierender Atmosphäre mit dem elektrischen Kurzschlußofen 272.
Mischungsberechnung 176.
Molekulargewicht, Bestimmung bei der Analyse kleiner Mengen flüchtigen Materials 175. — Apparatur zur Mikrobestimmung 418.
Molybdänsäure, Vorprüfung 452.
Molybdänstahl, Bestimmung des Schwefels 80, 82.
Molybdat, potentiometrische Bestimmung mit Cer(4)-sulfat 56.
Morogoroerz - Verwitterungsprodukte, Bestimmung der Kohlensäure 322.
Most, Bestimmung, der Weinsäure 207; der Milchsäure 208. — Verhältnis von Weinsäure zu freier Säure bei Naturmosten 207.
Motorkraftstoffe, Bestimmung, von aromatischen, ungesättigten und naphthenischen Kohlenwasserstoffen 102; der Naphthene 102.
Motortreibstoffe, Untersuchungen über den Harztest 363.
Murexidreaktion 374.
Mutterkorn, Bestimmung des Alkaloids 108. — Wertbestimmung des Mutterkorns 107. — Chemische Zusammensetzung und Bestimmung der wirksamen Bestandteile 108.
Myristinsäure, Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.

Nägel, Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.
Naphthalin, Bestimmung in Tetralin 104. — Apparatur zur Bestimmung in Drogen 62.
Naphthene, Bestimmung in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102.
Naphthenische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102.
α-Naphthol, Schmelzpunkt 61.
Narcotin, volumetrische Bestimmung 373.
Natrium, Nachweis neben Magnesium 285. — Bestimmung des osmotischen Koeffizienten in Lösungen von Natriumhämoglobinat 60. — Trennung von Magnesium bei Metallanalysen 204.
Natriumchlorid, Bestimmung des osmotischen Koeffizienten in Hämoglobinlösungen 60.
Natriumhämoglobinat-Lösungen, Bestimmung des osmotischen Koeffizienten von Natrium 60.
Natriumlichtquelle, Herstellung 348.
Natriumnitrit, Bestimmung bei der Prüfung von Pökel- und Konservesalzen 291.
Natriumsalicylat, Bestimmung der Salicylsäure 304.
Natriumsulfatlösung, potentiometrische Bestimmung von Kupfer 57.
Naturgas, exakte Analyse 63.
Naturgasgasolin, exakte Analyse 63.
Naturmoste, Verhältnis der Weinsäure zu freier Säure 207.
Naturweine, Unterscheidung von gezuckerten Weinen 211.
Nephelometerapparatur für die Trübungsmessung steriler Systeme 350.
Nephelometrie 349.
Nephelometrische Methode 349.
Nickel, Nachweis 284. — Bestimmung 285; in Chromierungsbädern 292; elektrographische Bestimmung in Nickelstählen 174. — Trennung, von Kobalt 283; von Aluminium, Chrom und Mangan 446; von Aluminium, Chrom und Zink 447.
Nickelbäder, Bestimmung kleiner Mengen Kupfer 57.
Nickelsalze, induzierte Reaktion mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ bei Gegenwart von Zink 44, 46.
Nickelstahl, Bestimmung des Schwefels 80, 83; elektrographische Bestimmung des Nickels 174.
Nitrierbürette 268.
Nitrocellulose, Nachweis in Anstrichen und Lacken 223.

Nitrocelluloselösungen, Bestimmung der Zähflüssigkeit nach der „Wasag-Kugelfall-Methode“ 345.
Normalschliffe 424, 425.
Novocain, Bestimmung 109. — Bestimmung des Cocains 110; in Novocain - Suprarenin - Kochsalzlösungen 110.
Nullpunktspipette 437.

Oberflächenaktive Körper, Apparat zur Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit für Lösungsmitteldämpfe bei statischen Versuchen 422.
Oberflächenspannung, relative (Capillaraktivität), Bestimmung und Anwendung zur Prüfung ätherischer Öle und verwandter Stoffe 166.
Ölbadflüssigkeit HB 429.
Ölbilder, Untersuchung von Öl- und Harzbindemitteln 221.
Öle, Bestimmung, der Hexabromidzahl 219; der Viscosität 347. — Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit 345. — Von schwarzem Senf, Untersuchung der Fluorescenz 92. — Ätherische, Prüfung mit Hilfe der Capillaraktivität 166. — Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel bei der Extraktion von Ölen 443.
Ölkuchen, Untersuchung mit der Ultralampe 93.
Ölsäure, Farbreaktion mit Aldehyden und Schwefelsäure 87.
Olefine, gasförmige, Bestimmung 356. — Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.
Optische Methoden 348.
Orangenblütenhonig, Prüfung 98.
Organe, Nachweis von Strychnin 380.
Organische Flüssigkeiten, Apparatur zur fraktionierten Destillation 439.
Organische Materialien, Apparat zur Bestimmung des Jods 269.
Organische Produkte, Zusatzverbrennung bei der Jodbestimmung 95.
Organische Säuren 87. — Bestimmung der Anhydride organischer Säuren in Gemischen mit Säuren, die diesen Anhydriden nicht entsprechen 89. — Verteilungsmethode zur Untersuchung von Gemischen zweier organischer Säuren 87.
Organische Substanz, Zerstörung bei toxikologischen Untersuchungen 380. — Bestimmung von Quecksilber 379.
Organische Verbindungen, Nachweis der Enolform 357. — Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis 323.
Organismus. Verteilung des Arsens im Organismus nach perkutaner Resorption therapeutischer Dosen 375.
Osmium. Verhalten von Osmium und Gold enthaltenden Körnern in der Treibhitze 352.
Osmiumtetroxyd als Katalysator für die Oxydation von arseniger Säure durch Permanganat und Cerisulfat 305. — Katalysator bei der maßanalytischen Chloratbestimmung 385.
Osmotischer Druck von kolloiden Lösungen, Apparat zur Bestimmung 65.
Osmotischer Koeffizient, Bestimmung von Natrium in Lösungen von Natriumhämoglobinat und von Natriumchlorid in Hämoglobinlösungen 60.
Oxalsäure, Vorprüfung 451, 452.
Oxycellulose, Reaktionen zur Unterscheidung von Hydrocellulose 364.
Oxydationswert, Berechnung von organischen Substanzen 250.
Ozon, Laboratoriumsapparat zur Herstellung 419.

„Pachimeter“, Materialprüfgerät für Ton, Erdböden, Mehl und ähnliche Materialien 435.
Palladium, Bestimmung 285; mikroanalytische Bestimmung, mittels Dimethylglyoxims 392, 395; mittels Methylbenzoylglyoxims 392, 396; mittels Salicylaldoxims 392, 398. — Trennung von Platin 396, 397, 399. — Verhalten von Palladium und Gold enthaltenden Körnern in der Treibhitze 352.
Palmitinsäure, Farbreaktion mit Aldehyden und Schwefelsäure 87. — Berechnung der Polymerisation in Benzol und Nitrobenzol 266.
Paraffin 360. — Bestimmung, des Erweichungspunktes als Betriebsmethode der Paraffinbewertung 361; in Asphalten 361.

Paraffinbewertung, Bestimmung des Erweichungspunktes als Betriebsmethode 361.

Paraffinieren von Gefäßen 272.

Paraffinkohlenwasserstoffe. Apparat zur Abtrennung von Olefinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen von Cycloparaffinen und Paraffinkohlenwasserstoffen mittels flüssiger schwefliger Säure durch Extraktion 341.

Pech, Nachweis in Asphalt, Bitumen und Schutzanstrichen 361.

Pelzwerk, gefärbtes, Untersuchung 103.

Perchlorsäure, Vorprüfung 451. — Strukturformel 273. — Verdünnte, Verwendung als Oxydationsmittel 167.

Permanganat. Einfluß von Fluoriden auf die Reduktion von Permanganat durch Salze des dreiwertigen Antimons 445.

Peroxyde. Bestimmung des von Peroxyden entwickelten Sauerstoffs 172.

Pflanzen, Bestimmung, des Aneignungsvermögens für Phosphor 296; des Pyrophosphates 297, 298; des Metaphosphates 297, 298; des Phosphits 297, 298; des Hypophosphits 297, 298; des Schwefels 300; des Phosphors 300. — Untersuchungen über den Gehalt an Titan 301. — Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanze 297. — Schädigungskoeffizient 302.

Pflanzenernährung, Wichtigkeit des Phosphors und Schwefels 301.

Pflanzenschädigung durch schweflige Säure, Bestimmung 302.

Pflanzenteile, Bestimmung, des Santonins 372; des Schwefels und Phosphors 300.

Pflaume, Schädigungskoeffizient 302.

Pharmazeutische Präparate, Bewertung mit Hilfe der Capillaranalyse 302, 303.

Phenol, Nachweis in Leichenteilen 377. — Potentiometrische Bestimmung 52.

m-Phenylendiamin, Reaktion mit anorganischen Metallsalzen 284.

Phenylhydrazin, Reaktion 354.

Phenylsemicarbazid, Nachweis 354.

p_H-Wert, Messung der Änderung bei Zusatz von Natronlauge zu Lösungen der verschiedensten Quecksilbersalze mit der Glaselektrode 51.

Phosphate, Nachweis und Bestimmung in Kesselwässern 105.

Phosphat-Ion, Nachweis 285. — Entfernung bei der Fällung mit Ammoniak im Kationengang 286.

Phosphatpuffergemische mit verschiedenen Kationen, Verhalten 444.

Phosphit, Bestimmung in Pflanzenmaterial 297, 298.

Phosphor, Bestimmung, in Stahl und Eisen 73; in titanhaltigem Material 329; in Pflanzen 300; des Aneignungsvermögens der Pflanzen für Phosphor 296. — Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanze 297. — Veraschen von pflanzlichem Material zur Bestimmung des Gesamtphosphors 299. — Wichtigkeit des Phosphors bei der Pflanzenernährung 301.

Phosphoroxyde, niedere, Nachweis im Phosphorpentoxyd 436.

Phosphorpentoxyd, Prüfung auf Anwesenheit niederer Phosphoroxyde 436. — Apparaturformen zur Sublimation 436.

Phosphorsäure, Bestimmung in Sonnenblumenkernen 220; leichtlösliche, Bestimmung im Boden 360. — Vorprüfung 452.

Phosphorstoffwechsel in der höheren Pflanze 297.

Phosphorverbindungen, Bestimmung in Sonnenblumenkernen 219. — Anorganische, Aufnahme und Verwendbarkeit in der Pflanze 297.

Photopyridin 355.

Phthalsäureanhydrid, Bestimmung neben Phthalsäure und Benzoesäure 89.

Physikalische Meßmethoden 57.

Phytin, Gehalt in Sonnenblumenkernen 219.

Phytosterine, Farbreaktion 357.

Pipette, automatische 437.

Platin, Bestimmung von Platin(2) neben Platin(4) 54. — Elektrochemisches Verhalten in salzsaurer Lösung 54. — Trennung von Palladium 396, 397, 399. — Verhalten von Platin und Gold enthaltenden Körnern in der Treibhitze 352.

Platinmetalle, Verhalten zu Silber und Gold in Treibhitzen von 1100 bis 1200° C 351.

Pökelsalz, Bestimmung von Natriumnitrit 291.
Polymerisation der in Benzol oder Nitrobenzol gelösten Substanzen, Berechnung 265.
Porenraum nicht quellbarer, pulverförmiger und poröser Stoffe, Apparat zur Messung 427.
Poröse Massen, Bestimmung des spezifischen Gewichts 261, 263.
Poröse und quellbare Stoffe, Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit 427.
Porosität, Bestimmung mit dem Volumenometer 261.
Portlandzement, Bestimmung des Magnesiums 200.
Portwein, Krankheiten 213.
Porzellaneinsätze von Exsiccatoren, Festhalten 435.
Potentiometer, registrierendes 49.
Potentiometrische Titrationen 49.
Potentiometrie 48. — Durchführung potentiometrischer Titrationen 49. — Röhrenvoltmeter zur Messung von Spannungen 49.
Präparate, pharmazeutische, Bewertung mit Hilfe der Capillaranalyse 302, 303. — Homöopathische, Bestimmung der Alkaloide 372.
Präzisionsdestillierapparat 439.
Präzisionsebullioskop 64. — Bestimmung der Siedekonstanten verschiedener Lösungsmittel mit Hilfe des Präzisionsebullioskops 64.
Präzisions-Pipetten-Viscosimeter 343.
Probedestillationen, Durchführung im Vakuum 63.
Proben, analysenreine, aus Gesteinen, Erzen, Aufbereitungsprodukten und Metallen, Spezialbohrmaschine zur Gewinnung 434.
Produkte, organische, Zusatzverbrennung bei der Jodbestimmung 95.
Propionsäure, Bestimmung, neben Buttersäure und Essigsäure 87; in Gärungsflüssigkeiten 88. — Teilungskoeffizient zwischen Äthyläther und Wasser 87.
n-Propylalkohol, Farbnachweis 292.
Proteinhaltige Lösungen, Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung 59.
Prüfapparat für Herdbrenner 430.
Purpurinlack, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Pyknometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 264.
Pyridin, Nachweis im ultravioletten Licht 355. — Potentiometrische Bestimmung 52.
Pyrophosphat, Bestimmung in Pflanzenmaterial 297, 298.
Pyrophosphorsäure, Vorprüfung 451.
Pyrrol, Farbreaktion 354.

Quecksilber, Bestimmung in organischen Substanzen 379. — Apparat für die Destillation von Quecksilber 438.
Quecksilberferrocyanid, Umwandlungsreaktionen 451.
Quecksilberglockengasometer für absolut reine Gase 432.
Quellbare und poröse Stoffe, Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit 427.
Quellbarkeit, Apparat zur Bestimmung von Substanzen 427.

Rahm, Nachweis von Gelatine 100.
Reagenspapier zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff 170.
Reagenzien für analytische Schnellbestimmungen 285.
Reagenzienflaschen, Zugapparat Glasex zum Lösen von festsitzenden Deckelstopfen 425.
Reaktionen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und höherem Druck, Hochdruckapparatur zur Durchführung 272.
Redox-Titrationen 54.
Refraktometrie 66.
Regulatoren, für Destillierkolonnen 63; zur Konstanthaltung eines bestimmten Vakuums 433.
Reichert-Meißl-Zahl, Bestimmung nach dem Verseifungsverfahren, in Fetten 217; in Butterfett 218.
Reizstoffe, Prüfung in farbigem Bekleidungsleder 371.
Relais für Thermoregler 273.
Rhodanwasserstoffsäure, Vorprüfung 452.
Rhodium, Bestimmung 352. — Trennung von Iridium 352. — Verhalten von Rhodium und Gold enthalten-

den Körnern in der Treibhitze 352. — Schmelztemperatur 272.
Ricinolsäure, Farbreaktion mit Aldehyden und Schwefelsäure 87.
Röhrenvoltmeter zur Messung von Spannungen 49.
Roggen, Gehalt an Phytin 220.
Rohblenden, Bestimmung von Calcium und Magnesium 196.
Rohöl, Isolierung und Bestimmung von n-Heptan und Methylcyclohexan 101.
Rosakrapplack, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Rotwein, Erkennung des mit Kohle entfärbten Weins 213.
Rubidium, Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448. — Trennung, von Caesium 449; von Kalium-, Ammonium-, Caesium- und Thallium-Ion 449.
Rückflußkühler, Wirksamkeit 436.
Rückschlagventil 426.
Rührer für Laboratoriumsgebrauch 434.
Ruthenium, Verhalten von Ruthenium und Gold enthaltenden Körnern in der Treibhitze 352.

Saatgut, technische Vorschriften für die Prüfung 105.
Säure, freie, Nachweis in einem Schriftzug 384. — Bestimmung, in Wolle 366; im Leder 458, 461, 463; starke Säure, Bestimmung in vegetabilisch gegerbtem Leder 457; freie, Bestimmung bei der Analyse von pflanzlichem Leder 460; flüchtige, Bestimmung im Wein 209; organische, flüchtige, Bestimmung geringer Mengen in Schwefelsäure 88. — Verteilungsmethode zur Untersuchung von Gemischen zweier organischer Säuren 87. — Organische Säuren 87. — Berechnung des Äquivalentgewichtes krystallisierter organischer Säuren 89.
Säure-Base-Messungen 51.
Säuregrad des Leders 458. — Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Antimonelektrode zur Bestimmung 287.
Säurestufe von Äscherbrühen, Messung an der Glas-, Antimon- oder Wasserstoffelektrode 51. — Messung in gerbstoffhaltigen Brühen mit der Glaselektrode 52.
Safran, Charakterisierung 91.
Salbenartige Stoffe, Bestimmung des spezifischen Gewichts 264.
Salicylsäure, Bestimmung, bei Gegenwart von Benzoesäure 302; in Natriumsalicylat 304.
Salpetersäure, Vorprüfung 452.
Salpetrige Säure, Vorprüfung 452.
Salzsäure, Bestimmung in Wolle 366. — Titration der freien Säure neben salzsaurem Nicotin 52.
Santonin, Bestimmung 373; in Pflanzenteilen 372; in Semen cynae 373.
Sauberkeitsgrad von Flaschen und anderen Behältnissen 98.
Sauerstoff, Nachweis in Herzgasen mit Stickoxyd 275. — Bestimmung des von Peroxyden entwickelten Sauerstoffs 172. — Verwendung der Kohlrauschschen Zuckerflaschen für Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs 428.
Saugtrichter aus Porzellan 338.
Saug- und Tropfvorrichtung 426.
Schädigungskoeffizient für Pflanzen 302.
Schlacke, Bestimmung des Magnesiums 199.
Schlafmittel der Barbitursäurereihe, Nachweis neben Bernsteinsäure in toxikologischen Fällen 380.
Schliffe, Überblick über die Entwicklung der Normungsarbeiten 424, 425. — Genormte Schliffe 424.
Schmelzpunkt, Bestimmung 59. — Apparatur zum Arbeiten mit winzigen Substanzmengen 60. — Aluminiumblockapparat 61. — Apparat 61. — Mikroskopheiztisch zur Beobachtung und Schmelzpunktsbestimmung im durchfallenden und auffallenden Licht 271.
Schmelzpunktserniedrigung wäßriger und proteinhaltiger Lösungen, Apparat zur Bestimmung 59.
Schnelldrehstahl, Bestimmung des Kobalts 354.
Schnellfiltration, Vorrichtung 339.
Schnellfiltriergerät 339.
Schrift, Untersuchung 383. — Nachweis von Teerfarbstoffen 384. — Bestimmung, des Alters der Schrift 384; der Chloride 383.
Schriftstücke, Untersuchung 384.

Schriftzüge, Nachweis freier Säure 384. — Sichtbarmachung ausradierter Schrift 384. — Untersuchung von festen Stoffen (Bodensätzen) 384.

Schüttelapparate 432.

Schüttelkolben (Kombination eines Kochkolbens mit einem Scheidetrichter) 270.

Schutzanstriche, Nachweis von Pech und Teer 361.

Schwalbenschwanzbrenner mit Sauerstoffzufuhr 430.

Schwefel, Nachweis bei Bilduntersuchungen 221. — Bestimmung, in Pflanzen 300; in Stahl und Eisen 71, 75, 80, 85; in Wolframstahl und Chromstahl 80; in Molybdänstahl 82; in Vanadinstahl 83; in Titanstahl 83; in Nickelstahl 83; in Gießereiroheisen und Hämatit 84; volumetrische Bestimmung in der Viscose mittels Benzidinchlorhydrats 364. — Wichtigkeit des Schwefels bei der Pflanzenernährung 301. — Apparatur zur Bestimmung in Stahl und Eisen 74, 75. — Fehler bei der Bestimmung in Kiesen 287.

Schwefelammonium - Niederschlag, Aufarbeitung und Trennung der Komponenten 283.

Schwefelkohlenstoff, Reagenspapier zum Nachweis 170.

Schwefelsäure, Bestimmung, mit Bariumchlorid 287; geringer Mengen flüchtiger organischer Säuren 88; in Wolle 366; freie Bestimmung, in galvanischen Bädern 311; in mit synthetischen Gerbstoffen gegerbtem Leder nach fast siebenjähriger Lagerung 457. — Vorprüfung 452.

Schwefelwasserstoff, Bestimmung in industriellen Wässern 106.

Schweflige Säure, Bestimmung, der Pflanzenschädigung durch schweflige Säure 302; in Wolle 366. — Vorprüfung 452.

Seide, beschwerte, Bestimmung der Appretur 369. — Analyse 368.

Seife, Schüttelkolben zur Bestimmung der Fettsäuren 271.

Semen cynae, Bestimmung des Santonins 373.

Semicarbazid, jodometrische Bestimmung 355.

Semicarbazidchlorhydrat, Nachweis 354.

Senf. Untersuchungen über die Fluorescenz von Mehlen und Ölen des schwarzen Senfes 92.

Siebanalysen von Holzschliff mit Untertrennung in Holzmehl und gröbere Fraktionen verschiedener Faserlängen 359.

Siebmaschine 427.

Siedekonstante von Lösungsmitteln, Bestimmung mit dem Präzisionsebullioskop 64.

Siedetemperaturen, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 64.

Signierwerkzeug „Ideal" 430.

Silber, Nachweis 168. — Reaktion 280. — Verhalten zu Platinmetallen in Treibhitzen von 1100 bis 1200° C 351.

Silberelektroden „zweiter Art" als Vergleichs- und Indikatorelektrode 37, 337.

Silberkatalyse, Verwendung bei der jodometrischen Mikrobestimmung von Jodat und Bichromat in kleinen Konzentrationen 414, 417.

Silberlösungen, höchst verdünnte, katalytischer Nachweis 169.

Silbersulfid-Elektrode, Verwendung bei cyanometrischen Bestimmungen von Nickel- und Chromnickelbädern 42, 43.

Silberzahl, Bestimmung in Cellulose 363.

Silicate, Nachweis des Magnesiums 197. — Bestimmung der Kieselsäure 359.

Silicium, Bestimmung, des wahren Siliciumgehaltes in Carborundum 102; des gesamten Siliciumgehaltes in Carborundum 103; des als Carborund gebundenen Siliciums in Carborundum 103.

Siloxinatfarbe, Bestimmung der Kohlensäure 321.

Sirup. Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Sirup 345.

Skatol, Farbreaktion 354.

Sohlleder, Apparat zur Bestimmung der Dichte 453.

Sojabohnen, Gehalt an Phytin 220.

Sonnenblumenkerne, Bestimmung, der Phosphorverbindungen 219; der Phosphorsäure 220. — Gehalt an Phytin 219.

Soxhletapparate mit Dreiwegehahn, Verwendung in Straßenbaulaboratorien 341.

Spateisenstein, Bestimmung der Kohlensäure 321.

Speiseessig, Darstellung der Anforderungen 91.

Sperma, Nachweis in gerichtlichen Fällen 382.

Spezialbohrmaschine zur Gewinnung analysenreiner Proben aus Gesteinen, Erzen, Aufbereitungsprodukten und Metallen 434.

Spezifisches Gewicht, Bestimmung, von porösen Massen 261, 263; von salbenartigen und festen Stoffen 264; von Körpern, die bei Zimmertemperatur starr, hochviscos oder salbenartig sind und Luft oder Wasser eingeschlossen enthalten 265. — Apparatur zur Bestimmung 262, 264.

Spritessig, Gehalt an Ameisensäure 91.

Stärke, Jodcolorimetrie 94, 95.

Stahl, Bestimmung, des Schwefels 71, 75, 80, 85; des Phosphors 73; gehärteter, magnetische Schnellbestimmung von Kohlenstoff mit dem Carbometer 428. — Apparatur zur Bestimmung des Schwefels 75.

Stalagmometer zur Messung der Grenzflächenspannung flüssig/flüssig 57.

Stannochlorid, Anwendung bei der Gutzeitschen Arsenprobe 289.

Stearinsäure, Farbreaktion mit Aldehyden und Schwefelsäure 87.

Sterine 357. — Farbreaktion 357.

Stickoxyd, Anwendbarkeit bei der Herzanalyse auf Sauerstoff 275.

Stickstoff, Bestimmung in Arylhydrazin-sulfosäuren 355; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 244, 249.

Stickstoffverbindungen 354. — Untersuchung und Identifizierung 65.

Stigmasterin, Farbreaktion 357.

Stoffe, feste, Nachweis in Tinte und Schriftzügen 384; hautschädigende, Nachweis in gefärbtem Leder (Hutleder) 370. — Chemisch reine, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 65. — Bituminöse, Unterscheidung 361. — Feste Stoffe, die sich in ihrem Schmelzpunkt bereits zersetzen, Identifizierung 65. — Feste und salbenartige, Bestimmung des spezifischen Gewichts 264. — Quellbare und poröse, Apparat zur Messung der Flüssigkeitsaufnahme und zur Charakterisierung der Benetzbarkeit 427. — Pulverförmige, nicht quellbare oder poröse Stoffe, Apparat zur Messung des Porenraums 427.

Straßenbaulaboratorien, Verwendung von Soxhletapparaten mit Dreiwegehahn 341.

Strontium, Nachweis 205. — Fällung, als Oxalat 180; neben Calcium 180. — Bestimmung in Calciumsalzen 179. — Bestimmung und Trennung in Gesteinen von viel Calcium und kleinen Mengen Barium 179. — Trennung, von Barium 179; von Magnesium 181; von Calcium 179, 182, 183, 193, 206; von Calcium- und Magnesium-Ion 449.

Strychnin, Nachweis in Organen 380. — Colorimetrische Bestimmung in Arzneibuchpräparaten 374.

Stuhl, Veraschung zur Bestimmung des Bleis 328.

Sublimationen, Vorrichtung aus Metall (Messing, Nirosta o. a.) 440.

Substanzen, leichtflüchtige, Bestimmung der Verbrennungswärme 267; organische, Bestimmung von Quecksilber 379. — Organische, Identifizierung und Elementaranalyse 244. — Berechnung des Oxydationswertes 250. — Organische, Zerstörung bei toxikologischen Untersuchungen 378. — Berechnung der Polymerisation der in Benzol oder Nitrobenzol gelösten Substanzen 265. — Feste flüchtige, Apparatur zur Bestimmung 62. — Apparat zur Bestimmung der Quellbarkeit 427. — Wasserempfindliche, Geräte zum Arbeiten mit ihnen 163.

Sulfate, Bestimmung mit Bariumchlorid 287. — Direkte Titration 445.

Sulfidschwefel, Entwicklungsapparat zur Bestimmung 270.

Sulfitaufschlüsse. Autoklav für Sulfitaufschlüsse 432.

Sulfite, Nachweis von Spuren mit ultraviolettem Licht 170.

Systeme, sterile, Trübungsmessung 350.

Tartronsäure, Farbreaktion mit Naphthoresorcin 323.
Teer, Nachweis in Asphalt, Bitumen und Schutzanstrichen 361. — Bestimmung in Ammoniakwasser 103. — Verwendung von Soxhletapparaten bei der Bestimmung des Wassers in Teeren 341.
Teerfarbstoffe, Nachweis bei Schriftuntersuchungen 384.
Teilchen, feste, Entfernung aus strömenden Gasen 280.
Temperaturmeßgeräte für Destillierkolonnen 63.
Temperaturregelung 273.
Terpene, Farbreaktion 357.
Terpentinöl, Farbreaktion 357.
Tetralin, Bestimmung des Naphthalins 104.
Tetrathionat, Bestimmung 53.
Textilwaren 365.
Thallium, Fällung und Bestimmung als komplexes Calciumferrocyanid 448. — Trennung, von Caesium 449; von Kalium-, Ammonium-, Caesium- und Rubidium-Ion 449.
Theobromin, Nachweis mit der Murexidreaktion 374.
Theophyllin, Nachweis mit der Murexidreaktion 374.
Thermoregler, Relais 273.
Thioschwefelsäure, Vorprüfung 452.
Thomasstahl, Bestimmung des Schwefels 71.
Tiegelhalter 431.
Tiglinaldehyd, Verbrennungswärme 267.
Tinctura Lobeliae, Bestimmung der Alkaloide 374.
Tinte, Nachweis von Chrom in Blauholztinte 383. — Untersuchung 383. — Untersuchung fester Stoffe 384.
Titan. Untersuchung über den Titangehalt von Pflanzen 301.
Titanhaltiges Material, Bestimmung des Phosphors 329.
Titanstahl, Bestimmung des Schwefels 80, 83.
Titanweiß, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.
Tombakrohre als elastische Verbindungsrohre zwischen einzelnen Apparaturteilen 432.
Ton. Das „Pachimeter“ als Materialprüfgerät 435.
Toxikologische Untersuchungen, Zerstörung der organischen Substanz 378.
Traubenmoste, gärende, Ausscheidung von Kupfer und Zink und Verhalten zu Kaliumferrocyanid 213.
Trimethylborat, Verwendung als Lösungsmittel für die Analyse von organischen Lack- und Anstrichbestandteilen 223.
Trithionat, Bestimmung 53.
Trockenblock 394.
Trockenschränke 267, 274, 435.
Trocknung 273.
„Tromolo“, Kleinschüttelmaschine 432.
Tropacocain, Reaktionen 110.
Tropf- und Saugvorrichtung 426.
Trübungsmessung steriler Systeme 350.
Truxillin, Bestimmung in Cocablättern 110.
Tryptophan, Farbreaktion 355.
Tyndallmetrische Methode 349.

Überchlorsäure siehe Perchlorsäure.
Ultrafiltration für kolloidchemische, analytische und bodenkundliche Arbeiten 358.
Ultraviolettes Licht, Prüfung von Mehlen und Ölen des schwarzen Senfes 92.
Umwälzpumpe für Gase in einem geschlossenen Kreislauf 271.
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Leichtölen und Motorkraftstoffen 102.
Ungesättigte Verbindungen 356.
Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Ölen, Sirup, Melasse u a. 345.
Universalviscosimeter 343.
Unterphosphorige Säure, Vorprüfung 452.
Uran, Bestimmung mit Chinaldinsäure 400, 407.
Urin, Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.

Vakuskop, Apparat zur Messung kleiner Dampfdrucke 61.

Vakuum, Apparatur zum Konstanthalten bei Vakuumdestillationen 63. — Regulator zum Konstanthalten eines bestimmten Vakuums 433.

Vakuumapparate. Praktische Winke für das Arbeiten mit Vakuumapparaten 432. — Vermeidung des andauernden Laufs einer Vakuumpumpe 433.

Vakuumdestillationen, Apparatur zum Konstanthalten des Vakuums 63. — Manometer für Vakuumdestillationen 434. — Vorlage 440. — Druckregler 440. — Verwendung eines gewöhnlichen Glasrohrs an Stelle der üblichen dünnwandigen Capillaren 440. — Apparatur zur fraktionierten Destillation kleiner Substanzmengen 441.

Vakuumofen 433.

Vakuumpumpe. Vermeidung des andauernden Laufs einer Vakuumpumpe für Vakuumapparaturen 433.

Vakuum-Trockenschränke 274.

Vakuum-Verdampfapparat 274.

Vanadinsäure, Vorprüfung 452.

Vanadinstahl, Bestimmung des Schwefels 80, 83.

Ventil, regulierbares, fettfreies 426.

Verbindungen, ungesättigte 356. — Organische, Nachweis der Enolform 357. — Organische, Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis 323. — Lactongruppierung enthaltende, Bestimmung 373.

Verbindungsrohre, elastische, zwischen einzelnen Apparaturteilen 432.

Verbrennungsapparaturen für Elementaranalysen 430.

Verbrennungswärme leichtflüchtiger Substanzen, Bestimmung 267.

Verdampfapparat 274.

Verdampfungsgeschwindigkeit des Inhalts von Bechergläsern, Erhöhung 429.

Verderben der Fette, in Sonderheit das Ketonigwerden der Fette 290.

Verdünnungsberechnung 176.

Vergasungen, Messung der Gaskonzentration 275. — Apparatur zur Messung 276.

Vergleichselektroden 337. — Verwendung von Silberelektroden 37, 38.

Vergorene Flüssigkeiten, Bestimmung der Bernsteinsäure 209.

Verteilungskonstanten 87, 88.

Verunreinigungen, Bestimmung, nach der magneto-optischen Analysenmethode 58; in Lösungsmitteln mit dem Differentialebullioskop 442.

Verwitterungsprodukte des Morogoroerzes, Bestimmung der Kohlensäure 322.

Verzinnungen, Analyse 359.

Viscose, volumetrische Bestimmung des Schwefels mittels Benzidinchlorhydrats 364.

Viscosimeter 342. — Präzisions-Pipetten-Viscosimeter 343. — Universal-Viscosimeter 343. — Mikro-Saybolt-Viscosimeter in Metallausführung 345.

Viscosimetrie 342.

Viscosität, Bestimmung, im Honig 96; bei tiefen Temperaturen 346; von Ölen 347. — Viscosität als Materialkonstante 342. — Vergleichsversuche zwischen der Stokesschen Methode und der Pendelschwingungsmethode zur Viscositätsbestimmung von Flüssigkeiten 346. — Verbesserungen des Baume-Vigneron-Viscosimeters 346. — Normenvorschriften zur Bestimmung der Viscosität von Leimen der National Association of Glue Manufacturers 347.

Viscositätsmessung. Vereinheitlichung der Messungsergebnisse 343.

Viscositäts- und Fließprüfer 346.

Vitamine, Wert und Grenzen der chemischen Vitaminreaktionen bei Lebertran 93. — Antimontrichloridreaktion auf Vitamine 93.

Volumenometer zur Bestimmung der Porosität und zur Bestimmung des wahren und scheinbaren spezifischen Gewichts poröser Massen 261.

Vorlage für Vakuumdestillationen 440.

Wachholder, Schädigungskoeffizient 302.

Wachse, Bestimmung des spezifischen Gewichts 264.

Wägegläschen. Verwendung von Wägegläschen mit zweifacher Öffnung 431.

Wärmeleitvermögen der gesättigten normalen primären Alkohole bis zu neun Kohlenstoffatomen 68.

Wäßrige Lösungen, Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunktserniedrigung 59.
Walkechtheit von Farbstoffen, bezw. damit gefärbter Wolle, Prüfung 365.
Walnuß, Schädigungskoeffizient 302.
Wasser, Nachweis des Zusatzes zu Wein 212. — Bestimmung, des Gehaltes nach der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Aceton 65; von Schwefelwasserstoff in industriellen Wässern 106; colorimetrische Bestimmung des Fluors 107; in Alkohol durch Vermischen mit Benzol 443; im Honig 96; in vegetabilisch gegerbtem Leder 453, 454, 455. — Untersuchung 105. — Ermittlung der Härte 185. — Verwendung von Soxhletapparaten bei der Bestimmung in Teeren und Emulsionen 341. — Grenzflächenspannung des Wassers gegen Benzol 57. — Meniskuskorrekturwerte 445. — Destillierapparat mit Speisewasser-Mengenregler und Vorwärmer 438.
Wasser-Alkoholgemische, fraktionierte Destillation 441.
Wasserbad, Vorrichtung zum Konstanthalten des Wasserstandes 268.
Wasserbad-Trockenschrank mit Destillatgewinnung und Gasheizung 267.
Wasserempfindliche Substanzen, Geräte zum Arbeiten mit ihnen 163.
Wasserstand, Vorrichtung zum Konstanthalten in einem Wasserbad 268.
Wasserstoff, Bestimmung in organischen Substanzen 245, 252, 253.
Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Messung mit Glaselektroden 50.
Wasserstoffsuperoxyd, manometrische Bestimmung 172.
Wein, Nachweis, gezuckerter Weine 211; des Wasserzusatzes 212; von Sorbit 212; von Heidelbeersaft 212. — Bestimmung, von Kalium 206; von Weinsäure 206, 207; der Milchsäure 208, 209; der Bernsteinsäure 209; der flüchtigen Säure 209; von Kupfer 214, 215. — Vorkommen, von Benzoesäure 208; von 2,3-Butylenglykol und von Acetylmethylcarbinol 210; von Zink 215; von Blei 215; von Arsen 215; des Kupferbruchs 216. — Unterscheidung gezuckerter Weine von Naturweinen 211. — Theorie und Praxis der Blauschönung 214. — Auftreten des schwarzen Bruchs in Wein 215. — Ursachen und Bestimmung des weißen Bruchs 216. — Mitreißen von Eiweiß bei der Blauschönung 217. — Enteisenung 217. — Ermittlung des Ferrocyankaliumbedarfs im Wein 217. — Wein für die Weinessigfabrikation 90.
Weinessig, Untersuchung 91. — Gehalt an Ameisensäure 91.
Weinessigfabrikation 90.
Weinsäure, Reaktion, mit Naphthoresorcin 324; mit β- β_1-Dinaphthol 326. — Nachweis 326; in Gegenwart anderer Säuren 327. — Bestimmung, im Wein 206, 207; in Most 207. — Verhältnis von Weinsäure zu freier Säure in Naturmosten 207. — Vorprüfung 451, 452.
Weizen, Nachweis des α-Dihydroergosterin in Ergosterin aus Weizen 358.
„Widia", Hartmetall 434.
Wismut, maßanalytische Bestimmung 336; Bestimmung mit Titan(3)-chlorid 288.
Wolframsäure, Vorprüfung 452.
Wolframstahl, Bestimmung des Schwefels 80.
Wolle, gefärbte, Prüfung der Walkechtheit von mit Farbstoffen gefärbter Wolle 365. — Bestimmung, von Säuren (H_2SO_3, H_2SO_4, HCl, H.COOH, CH_3.COOH) 366.
Woulfesche Flasche, kritische historische Studie über ihren Ursprung 423.
Wurst, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.
Wurzelkrapp, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 222.

Zähflüssigkeit, von Nitrocelluloselösungen, Bestimmung 345.
Zähigkeit. Apparatur zur Bestimmung von vergleichenden und absoluten Zähigkeiten 343. — Universalgerät (Manoviscosimeter) zur Messung der absoluten Zähigkeit von Ölen, Sirup, Melasse u. a. 345.
Zehennägel, Bestimmung des Gehaltes an Arsen 376.
Zink, Nachweis 283, 285. — Potentiometrische Bestimmung 56; Bestimmung 285; mit Chinaldinsäure

400, 404, 406; in Gegenwart von Phosphorsäure 412; in Chromierungsbädern 292; in Erzen und Legierungen 289; in galvanischen Bädern 313. — Trennung, von Aluminium 1, 5, 113, 138; von Aluminium, Chrom und Mangan 446; von Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel 447; von Mangan 410; von Magnesium 411; von Calcium und Barium 411. — Potentiometrische Messung von Zinklösungen bei Gegenwart von Ammonsalzen 32. — Reaktion 280. — Ausscheidung aus gärenden Traubenmosten 213. — Vorkommen im Wein 215.

Zinklegierungen, Bestimmung, von Kupfer 68; von Aluminium 68; von Magnesium 69; von Eisen 70; von Cadmium 70; von Blei 70; von Zinn 70. — Untersuchung 68.

Zinkoxyd verschiedener Darstellungsart, Ursache und Intensität der Fluorescenz 348.

Zinksulfid, Fällungsbedingungen 1, 113.

Zinkweiß, Nachweis mit der Quarzlampe bei Bilduntersuchungen 221.

Zinn, titrimetrische Bestimmung 289; in Erzen und Legierungen 289; in Zinklegierungen 70; in Zinn-Eisengemischen 359; in Verzinnungen 359. — Zweiwertiges, Trennung von Antimon(3) 450.

Zinn(2)-chlorid, Anwendung bei der Gutzeitschen Arsenprobe 289.

Zinn-Eisengemische, Bestimmung von Zinn und Eisen 359.

Zirkonsäure, kolloidale, Verwendung als Enteiweißungsmittel 171.

Zuckerflaschen für Bestimmungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs 428.

Zuckerwaren, Schüttelkolben zur Bestimmung des Fettgehaltes 270.

Zugapparat Glasex zum Lösen von Deckelstopfen auf Reagenzienflaschen 425.

Zweiphasensysteme, eutektische, Bestimmung mit dem Differentialebullioskop 65.